

# BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON  
BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †  
PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

FÜNFZEHNTER BAND  
ISOCYCLISCHE REIHE  
HYDROXYLAMINE, HYDRAZINE



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER  
1932

Contributors:

GÜNTHER AMMERLAHN  
GREGOR BRILLANT  
GEORG COEN  
BARUCQ GUEL  
GUSTAV HAAS  
FRITZ HOHN  
KONRAD JENSEN  
KORNELIA LORIA  
EDUARDO MATERNI  
KARL OTT  
OTTO SCHUTTLER  
MARIE STOJA DUKA  
BERTH WITZ

Alle Rechte vorbehalten. Nachdruck, Vervielfältigung und Verbreitung, auch auszugsweise, ist ohne schriftliche Genehmigung des Verlags. In fremde Sprachen vorbehalten.

© 1932 by Julius Springer in Berlin.

Printed in Germany



# Inhalt.

## Zweite Abteilung.

### Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

#### X. Hydroxylamine.

	Seite		Seite
<b>A. Monohydroxylamine.</b>		<b>D. Oxy-hydroxylamine.</b>	
1. Monohydroxylamine $C_nH_{2n+1}ON$ [z. B. N-Menthyl-hydroxylamin(?)] . . . . .	1	<i>Hydroxylaminoderivate der Monooxy-Verbindungen.</i>	
2. Monohydroxylamine $C_nH_{2n-1}ON$ (z. B. N-Bornyl-hydroxylamin) . . . . .	2	a) Hydroxylaminoderivate der Mono-oxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$ (z. B. 2,6-Bis-hydroxylamino-phenol, 2-Hydroxylamino-benzylalkohol) . . . . .	35
3. Monohydroxylamine $C_nH_{2n-5}ON$ . . . . .	2	b) Hydroxylaminoderivate einer Mono-oxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O$ . . . . .	38
N-Phenyl-hydroxylamin . . . . .	2	<b>E. Oxo-hydroxylamine.</b>	
N-o-Tolyl-hydroxylamin . . . . .	13	1. <i>Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen.</i>	
N-m-Tolyl-hydroxylamin . . . . .	14	a) Hydroxylaminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$ (z. B. Pulegonhydroxylamin) . . . . .	39
N-p-Tolyl-hydroxylamin . . . . .	15	b) Hydroxylaminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$ (z. B. Oxaminocarvoxim) . . . . .	42
N-Benzyl-hydroxylamin . . . . .	17	c) Hydroxylaminoderivat einer Mono-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-6}O$ . . . . .	44
Hydroxylamine $C_8H_{11}ON$ . . . . .	28	d) Hydroxylaminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$ (z. B. 4-Hydroxylamino-benzaldehyd) . . . . .	44
eso-Hydroxylamino-mesitylen . . . . .	31	e) Hydroxylaminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$ (z. B. [ $\alpha$ -Hydroxylamino-benzyl]-menthon) . . . . .	46
4. Monohydroxylamin $C_nH_{2n-11}ON$ (1-Hydroxylamino-naphthalin) . . . . .	32	f) Hydroxylaminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$ . . . . .	46
5. Monohydroxylamin $C_nH_{2n-13}ON$ ( $\alpha$ -Hydroxylamino-diphenylmethan) . . . . .	32	g) Hydroxylaminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$ (z. B. Dypnonhydroxylamin) . . . . .	47
6. Monohydroxylamine $C_nH_{2n-21}ON$ (z. B. $\alpha$ -Hydroxylamino-triphenylmethan) . . . . .	33		
<b>B. Dihydroxylamine.</b>			
1. Dihydroxylamin $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ . . . . .	34		
2. Dihydroxylamine $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ . . . . .	34		
3. Dihydroxylamin $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ . . . . .	34		
<b>C. Trihydroxylamine.</b>			
1. Trihydroxylamine $C_nH_{2n-3}O_3N_3$ (z. B. „Phloroglucintrioxim“) . . . . .	34		
2. Trihydroxylamin $C_nH_{2n-19}O_3N_3$ . . . . .	35		

	Seite		Seite
b) Hydroxylaminoderivate der Mono- oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$ (z. B. Oxaminooxim aus Dibenzal- aceton) . . . . .	48	2. Hydroxylaminoderivate der Dicarbonsäuren.	
2. Hydroxylaminoderivate der Dioxo-Verbindungen.		Hydroxylaminoderivate der Dicar- bonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ (z. B. Hydroxylaminoterephthalsäure- dimethylester) . . . . .	57
a) Hydroxylaminoderivat einer Dioxo- Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	49	H. Hydroxylamino-oxy-carbonsäuren.	
b) Hydroxylaminoderivat einer Dioxo- Verbindung $C_nH_{2n-8}O_2$ . . . . .	49	1. Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.	
c) Hydroxylaminoderivat einer Dioxo- Verbindung $C_nH_{2n-10}O_2$ . . . . .	49	a) Hydroxylaminoderivate der Oxy-car- bonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ (z. B. Metapurpursäure) . . . . .	58
d) Hydroxylaminoderivate der Dioxo- Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$ . . . . .	49	b) Hydroxylaminoderivat einer Oxy- carbonsäure $C_nH_{2n-14}O_3$ . . . . .	60
e) Hydroxylaminoderivate einer Dioxo- Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$ (z. B. 1-Hydroxylamino-anthrachinon) . . . . .	50	2. Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.	
F. Oxy-oxo-hydroxylamine.		Hydroxylaminoderivate der Oxy- carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$ (z. B. Isopurpursäure) . . . . .	60
1. Hydroxylaminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.		3. Hydroxylaminoderivate einer Oxy-carbonsäure mit 7 Sauerstoffatomen.	
a) Hydroxylaminoderivat einer Oxy- oxo-Verbindung $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	51	4-Nitro-6-hydroxylamino-5-oxy- 3-cyan-phthalsäure-äthylester-(2)- amid-(1) usw. . . . .	62
b) Hydroxylaminoderivate einer Oxy- oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	51	J. Hydroxylamino-oxo-carbonsäure.	
c) Hydroxylaminoderivat einer Oxy- oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_2$ . . . . .	52	$\epsilon$ -Hydroxylamino- $\gamma$ -oximino- $\epsilon$ -sty- ryl-n-capronsäure . . . . .	63
d) Hydroxylaminoderivat einer Oxy-oxo- Verbindung $C_nH_{2n-10}O_2$ . . . . .	52	K. Hydroxylamino-oxo-sulfonsäure.	
2. Hydroxylaminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.		5-Hydroxylamino-anthrachinon-sul- fonsäure-(2) . . . . .	63
a) Hydroxylaminoderivate einer Oxy- oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_3$ [z. B. 5-Hydroxylamino-2-oxy-chi- non-oxim-(1)] . . . . .	52	L. Hydroxylamino-oxy-oxo-sulfonsäuren.	
b) Hydroxylaminoderivate einer Oxy- oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_3$ (z. B. Oxaminooxim aus Disalicylal- aceton) . . . . .	52	Bis-hydroxylamino-dioxy-anthra- chinon-disulfonsäuren . . . . .	63
G. Hydroxylamino-carbonsäuren.		M. Amino-hydroxylamine.	
1. Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren.		1. Hydroxylaminoderivate der Monoamine.	
a) Hydroxylaminoderivate der Mono- carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$ (z. B. 2-Hydroxylamino-benzoesäure, $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimt- säure) . . . . .	53	Hydroxylaminoderivate der Mono- amine $C_nH_{2n-5}N$ (z. B. 2-Hydr- oxylamino-acetanilid) . . . . .	64
b) Hydroxylaminoderivate der Mono- carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$ (z. B. $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -styryl-pro- pionhydroxamsäure) . . . . .	56	2. Hydroxylaminoderivate der Diamine.	
		a) Hydroxylaminoderivate eines Di- amins $C_nH_{2n-12}N_2$ (z. B. $\alpha$ -Hydr- oxylamino-4,4'-bis-diäthylamino- diphenylmethan) . . . . .	64

	Seite		Seite
b) Hydroxylaminoderivat eines Diamins $C_nH_{2n-20}N_2$ . . . . .	65	0. Oxo-amino-hydroxylamine.	
N. Oxy-amino-hydroxylamin.		$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -[4-amino-phenyl]-propiophenon-oxim usw. . . . .	65
N.N'-Bis-[2-oxy-4-diäthylamino-phenyl]-glyoxaldiisoxim . . . . .	65	P. Hydroxylamino-amino-oxy-carbonsäure.	
		6-Nitro-2-hydroxylamino-4-amino-3-oxy-benzonitril . . . . .	65

## XI. Hydrazine.

## A. Monohydrazine.

1. Monohydrazine $C_nH_{n+2}N_2$ (z. B. Menthylhydrazin) . . . . .	66	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen (z. B. Glykolaldehyd-phenylhydrazon, Salicylal-phenylhydrazin, Anisal-phenylhydrazin, Benzoin-phenylhydrazon) . . . . .	185
2. Monohydrazin $C_nH_nN_2$ (Bornylhydrazin) . . . . .	67	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen (z. B. Phenylglycerosazon, Vanillin-phenylhydrazon) . . . . .	202
3. Monohydrazine $C_nH_{n-4}N_2$ . . . . .	67	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen (z. B. Phenylerythrosazon, Salicylosazon) . . . . .	209
Phenylhydrazin . . . . .	67	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen (z. B. Arabinose-phenylhydrazon, Phenylarabinosazon, Phenylrhamnosazon) . . . . .	215
Additionelle Verbindungen des Phenylhydrazins . . . . .	107	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 und mehr Sauerstoffatomen (z. B. Glykose-phenylhydrazon, Phenylglykosazon, Vanillil-phenylsazon, Phenylglykoheptosazon) . . . . .	221
N-Metallderivate des Phenylhydrazins . . . . .	107	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Monooxo-Verbindungen (z. B. Methylen-bis-hydrazobenzol, Äthyliden-phenylhydrazin, Benzal-phenylhydrazin, Benzophenon-phenylhydrazon) . . . . .	126
Salze des Phenylhydrazins mit anorganischen Säuren . . . . .	108	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Dioxo-Verbindungen (z. B. Glyoxalosazon, Acetyliden-phenylhydrazin, Benzilosazon) . . . . .	154
Salze des Phenylhydrazins mit organischen Verbindungen sauren Charakters, soweit sie in diesem Handbuch vor Phenylhydrazin abgehandelt sind . . . . .	109	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Trioxo-Verbindungen, Tetraoxo-Verbindungen usw. [z. B. Mesoxaldehyd-tris-phenylhydrazon, $\beta$ , $\delta$ -Dioxo- $\gamma$ -phenylhydrazono-pentan (Benzolazoacetylaceton)] . . . . .	178
Verbindungen des Phenylhydrazins bezw. seiner Salze mit Metallsalzen . . . . .	112		
Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Phenylhydrazin . . . . .	114	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Polycarbonsäuren (z. B. Oxalsäure-mono-phenylhydrazid, $\alpha$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon, Oxalsäure-bis-phenylhydrazid, Phthalsäure-mono-phenylhydrazid, Tricarballysäure-mono-phenylhydrazid) . . . . .	264

	Seite		Seite
Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und Kohlensäure . . .	276	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen [z. B. $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure (Benzolazoacetessigsäure), Santonsäure - mono - phenylhydrazon] . . . . .	357
a) Derivate der Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäure (z. B. Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester, 2-Phenyl-semicarbazid, $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin, 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-guanylphenylhydrazon) . . . . .	276	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen [z. B. Mesoxal-säurephenylhydrazon (Benzolazomalonsäure), Hydrochelidonsäurephenylhydrazon, Phthalonsäurediäthylester-phenylhydrazon, $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (Benzolazo-benzoylbrenztraubensäure)] . . . . .	370
b) Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure und ihre Derivate (z. B. 1-Phenyl-semicarbazid, 1,4-Diphenyl-semicarbazid, Anilino-guanidin, 1,5-Diphenyl-carbohydrazid, Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure, $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester) . . . . .	286	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 6 und mehr Sauerstoffatomen (z. B. Dioxobernsteinsäure-phenyl-osazon) . . . . .	382
c) Derivate des Carbonylphenylhydrazins (z. B. Phenylhydrazonomethandisulfonsäure, Dithiokohlensäure-dimethylesterbenzoylphenylhydrazon) . . . . .	308	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-carbonsäuren (z. B. Salicylameisensäurephenylhydrazon, Opiansäure-diphenylhydrazon) . . . . .	389
d) Derivate der Phenylhydrazin- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure (z. B. 1-Phenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1), Hydrazobenzol-N,N'-dicarbonsäure-dianilid) . . . . .	311	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-oxo- und Carboxy-sulfonsäuren (z. B. Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)-phenylhydrazon, 1,5-Diphenyl-1-[2-sulfamid-benzoyl]-carbohydrazid) . . . . .	396
e) Derivate der Carbonylphenylhydrazincarbonsäure (z. B. Dithiokohlensäure-dimethylester-[2,4-diphenyl-semicarbazon]) . . . . .	316	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-aminen, Oxy-oxo-aminen, Amino-carbonsäuren usw. (z. B. Dimethylaminoacetophenylhydrazon, 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon, Glykosamin-diphenylhydrazon, Hippursäurephenylhydrazid) . . . . .	397
Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und Glykolsäure (z. B. [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure, [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure, Glykolsäurephenylhydrazid) . . . . .	316	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-hydroxylaminen (z. B. 2-Hydroxylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon) . . . . .	410
Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und weiteren acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen (z. B. $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-propionsäure, $\alpha$ -Oxy-isobuttersäurephenylhydrazid, Salicylsäurephenylhydrazid) . . . . .	322	Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-hydrazinen, Hydrazino-carbonsäuren usw. (z. B. $\alpha,\alpha'$ -Äthyl-bis-phenylhydrazin, [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-acetophenylhydrazon, [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[ $\alpha$ -phenylhydrazid]) . . . . .	410
Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren mit 4 und mehr Sauerstoffatomen (z. B. Äpfelsäurephenylhydrazid, Gallussäurephenylhydrazid, Weinsäurephenylhydrazid) . . . . .	328		
Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen (z. B. Glyoxylsäurephenylhydrazon, „ $\alpha$ -Chlorglyoxalphenylhydrazon“, Brenztraubensäure-diphenylhydrazon, Phthalaldehydsäure-methylphenylhydrazon) . . . . .	335		

	Seite		Seite
Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und anorganischen Säuren (z. B. Benzolsulfonsäurephenylhydrazid, Thionylphenylhydrazin, Phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäure, $\alpha$ -Nitroso-phenylhydrazin, $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazin, 1-Nitroso-1-phenyl-semicarbazid, Phosphorsäure-bis-phenylhydrazid, Phosphorsäure-tris-phenylhydrazid) . . . . .	413	6. Monohydrazine $C_nH_{2n-12}N_2$ (z. B. 4-Hydrazino-diphenyl, $\alpha$ -Hydrazino-diphenylmethan) . . . . .	576
Chlor-Derivate des Phenylhydrazins	422	7. Monohydrazine $C_nH_{2n-14}N_2$ (z. B. 2-Hydrazino-fluoren) . . . . .	579
2-Chlor-phenylhydrazin . . . . .	422	8. Monohydrazine $C_nH_{2n-16}N_2$ . . . . .	580
3-Chlor-phenylhydrazin . . . . .	424	9. Monohydrazine $C_nH_{2n-20}N_2$ (z. B. $\alpha$ -Hydrazino-triphenylmethan) . . . . .	581
4-Chlor-phenylhydrazin . . . . .	425		
Dichlorphenylhydrazine usw. . . . .	430	<b>B. Dihydrazine.</b>	
Brom-Derivate des Phenylhydrazins	432	1. Dihydrazin $C_nH_{2n+4}N_4$ . . . . .	582
2-Brom-phenylhydrazin . . . . .	432	2. Dihydrazine $C_nH_{2n-2}N_4$ . . . . .	583
3-Brom-phenylhydrazin . . . . .	433	3. Dihydrazine $C_nH_{2n-8}N_4$ (Dihydrazinonaphthaline) . . . . .	583
4-Brom-phenylhydrazin . . . . .	434	4. Dihydrazine $C_nH_{2n-10}N_4$ (z. B. Dihydrazinodiphenyle, 4,4'-Dihydrazino-diphenylmethan) . . . . .	584
Dichlorbromphenylhydrazin . . . . .	450		
Dibromphenylhydrazine usw. . . . .	450	<b>C. Trihydrazine.</b>	
Jod-Derivate des Phenylhydrazins . . . . .	453	Trihydrazine $C_nH_{2n}N_6$ . . . . .	592
Nitro-Derivate des Phenylhydrazins	454		
2-Nitro-phenylhydrazin . . . . .	454	<b>D. Oxy-hydrazine.</b>	
3-Nitro-phenylhydrazin . . . . .	460	1. Hydrazinoderivate der Monoxy-Verbindungen.	
4-Nitro-phenylhydrazin . . . . .	468	a) Hydrazinoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$ (z. B. 2-Hydrazino-anisol, o,o'-Hydrazoanisol, 5,5'-Dinitro-2,2'-diäthoxy-hydrazobenzol, 2,2'-Bis-methylmercapto-hydrazobenzol, 4-Hydrazino-phenol, 3,5-Bis-phenylhydrazino-phenol, 3-Äthoxy-4-methyl-phenylhydrazin, 4'-Äthoxy-2,3'-dimethyl-hydrazobenzol, $\alpha$ -[2-Oxy-benzyl]-phenylhydrazin) . . . . .	592
Chlornitrophenylhydrazine, Bromnitrophenylhydrazine . . . . .	487	b) Hydrazinoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$ [z. B. 7-Hydrazino-naphthol-(2)] . . . . .	612
Dinitrophenylhydrazine . . . . .	489	c) Hydrazinoderivat einer Monoxy-Verbindung $C_nH_{2n-14}O$ . . . . .	613
Trinitrophenylhydrazin . . . . .	493	d) Hydrazinoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$ . . . . .	614
o-Tolylhydrazin . . . . .	496		
m-Tolylhydrazin . . . . .	506	2. Hydrazinoderivate der Dioxy-Verbindungen.	
p-Tolylhydrazin . . . . .	510	a) Hydrazinoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$ (z. B. 2,5,2',5'-Tetramethoxy-hydrazobenzol) . . . . .	614
Funktionelle Derivate des p-Tolylhydrazins . . . . .	511	b) Hydrazinoderivate einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_2$ . . . . .	614
Substitutionsprodukte des p-Tolylhydrazins . . . . .	528	c) Hydrazinoderivat einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_2$ . . . . .	615
Benzylhydrazin . . . . .	531		
Funktionelle Derivate des Benzylhydrazins . . . . .	532		
Substitutionsprodukte des Benzylhydrazins . . . . .	544		
4-Hydrazino-1-äthyl-benzol . . . . .	547		
3-Hydrazino-1,2-dimethyl-benzol . . . . .	547		
4-Hydrazino-1,2-dimethyl-benzol . . . . .	548		
2-Hydrazino-1,3-dimethyl-benzol . . . . .	548		
4-Hydrazino-1,3-dimethyl-benzol . . . . .	549		
5-Hydrazino-1,3-dimethyl-benzol . . . . .	552		
2-Hydrazino-1,4-dimethyl-benzol . . . . .	552		
p-Tolubenzylhydrazin . . . . .	554		
Hydrazine $C_6H_{14}N_2$ (z. B. 5-Hydrazino-1,2,4-trimethyl-benzol, 2,4-Dimethyl-benzylhydrazin) . . . . .	555		
Hydrazine $C_{10}H_{16}N_2$ usw. . . . .	559		
4. Monohydrazine $C_nH_{2n-6}N_2$ [z. B. 5-Hydrazino-naphthalin-tetrahydrid-(1,2,3,4)] . . . . .	560		
5. Monohydrazine $C_nH_{2n-10}N_2$ . . . . .	561		
$\alpha$ -Naphthylhydrazin . . . . .	561		
$\beta$ -Naphthylhydrazin . . . . .	568		

	Seite
d) Hydrazinoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$ (z. B. 3,3'-Dihydrazino-4,4'-dioxy-di-phenyl) . . . . .	615
e) Hydrazinoderivat einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_2$ . . . . .	617

### E. Oxy-hydrazine.

#### 1. Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Hydrazinoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-2}O$ . . . . .	617
b) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{4n-4}O$ (z. B. Semicarbazidsemicarbazon aus Umbellulon, 3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon) . . . . .	617
c) Hydrazinoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-6}O$ . . . . .	619
d) Hydrazinoderivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{4n-8}O$ (z. B. 4-Phenylhydrazino-benzaldehyd-anil) . . . . .	619
e) Hydrazinoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-12}O$ . . . . .	619
f) Hydrazinoderivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O$ (z. B. 4-Hydrazino-benzophenon) . . . . .	620

#### 2. Hydrazinoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Hydrazinoderivate einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_2$ . . . . .	621
b) Hydrazinoderivate einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$ (z. B. 1,5-Dihydrazino-anthrachinon) . . . . .	621

### F. Oxy-oxo-hydrazine.

#### 1. Hydrazinoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	622
b) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_2$ . . . . .	622

#### 2. Hydrazinoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_3$ . . . . .	622
b) Hydrazinoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_3$ (z. B. 4-Hydrazino-1-oxo-anthrachinon) . . . . .	623

3. Hydrazinoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.	
a) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . . .	623
b) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_4$ . . . . .	623

### G. Hydrazino-carbonsäuren.

#### 1. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{4n-8}O_2$ . . . . .	624
2-Hydrazino-benzoesäure und ihre Derivate (z. B. Hydrazobenzol-carbonsäure-(2), Benzil-bis-[2-carboxy-phenylhydrazon], 2-Semicarbazino-benzoesäure, o.o'-Hydrazobenzoesäure) . . . . .	624
3-Hydrazino-benzoesäure und ihre Derivate z. B. Aceton-[3-carboxy-phenylhydrazon], [3-Carboxy-phenyl]-glykosazon, m.m'-Hydrazobenzoesäure) . . . . .	628
4-Hydrazino-benzoesäure und ihre Derivate (z. B. p.p'-Hydrazobenzoesäure) . . . . .	631
Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$ usw. . . . .	633
b) Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{4n-10}O_2$ (z. B. 2-Hydrazino-zimtsäure) . . . . .	634

#### 2. Hydrazinoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Hydrazinoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . . .	635
b) Hydrazinoderivate einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-10}O_4$ . . . . .	635
c) Hydrazinoderivate einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-18}O_4$ . . . . .	635

### H. Hydrazino-oxy-carbonsäuren.

#### 1. Hydrazinoderivate einer Oxy-carbonsäure mit 3 Sauerstoffatomen.

Hydrazinoderivate einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_3$ (z. B. 5-Hydrazino-salicylsäure) . . . . .	636
---	-----

#### 2. Hydrazinoderivate einer Oxy-carbonsäure mit 4 Sauerstoffatomen.

4-Phenylhydrazino-3,5-dioxy-di-phenyl-carbonsäure-(2)-äthylester . . . . .	637
--	-----

	Seite		Seite
<b>J. Hydrazino-oxo-carbonsäuren.</b>		<b>N. Amino-hydrazine.</b>	
1. Hydrazinoderivate einer Oxo-carbonsäure mit 3 Sauerstoffatomen.		1. Hydrazinoderivate der Monoamine.	
Phenylhydrazino-[campheryli- den-(3)]-essigsäure-alkylester usw.	637	a) Hydrazinoderivate der Monoamine	
2. Hydrazinoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 5 Sauerstoffatomen.		$C_nH_{2n-5}N$ . . . . .	650
Phenylhydrazino-benzocyclohepta- dienon-dicarbonsäure-diäthylester	637	Derivate des 2-Hydrazino-1-amino- benzols (z. B. N-Methyl-N-[2- amino-phenyl]-hydrazin, Benz- aldehyd-[2-amino-phenylhydr- azon]) . . . . .	650
<b>K. Hydrazino-sulfonsäuren.</b>		3-Hydrazino-1-amino-benzol und seine Derivate (z. B. m.m'-Hydr- azoanilin) . . . . .	651
1. Hydrazinoderivate der Monosulfonsäuren.		Derivate des 4-Hydrazino-1-amino- benzols (z. B. 4-Acetamino-hydr- azobenzol, N'-Acetyl-N-[4-amino- phenyl]-hydrazin, 1-[4-Amino- phenyl]-semicarbazid) . . . . .	651
a) Hydrazinoderivate der Monosulfon- säuren $C_nH_{2n-6}O_3S$ (z. B. 3-Hydrazino-benzol-sulfon- säure-(1), Brenztraubensäure- [4-sulfo-phenylhydrazon], Hydr- azobenzol-disulfonsäure-(4.4'), Phenylhydrazin-4.β-disulfon- säure, Hydrazinotoluidisulfon- säuren) . . . . .	638	Hydrazinoderivate der Monoamine $C_7H_5N$ usw. (z. B. N-Phenyl-N- [2-amino-benzyl]-hydrazin, N.N- Bis-[2-amino-benzyl]-hydrazin, 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-hydr- azobenzol) . . . . .	653
b) Hydrazinoderivate der Monosulfon- säuren $C_nH_{2n-12}O_3S$ (Hydr- azinonaphthalinsulfonsäuren) . .	645	b) Hydrazinoderivat eines Monoamins $C_nH_{2n-7}N$ . . . . .	657
2. Hydrazinoderivate der Disulfonsäuren.		c) Hydrazinoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-11}N$ (z. B. 7-Hydrazino-2- amino-naphthalin) . . . . .	657
a) Hydrazinoderivate der Disulfon- säuren $C_nH_{2n-6}O_6S_2$ (z. B. Hydrazinobenzoldisulfonsäuren) .	647	2. Hydrazinoderivate der Diamine.	
b) Hydrazinoderivate der Disulfon- säuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$ [z. B. 4.4'-Dihydrazino-diphenyl-di- sulfonsäure-(2.2')] . . . . .	647	a) Hydrazinoderivat eines Diamins $C_nH_{2n-4}N_2$ . . . . .	658
c) Hydrazinoderivat einer Disulfon- säure $C_nH_{2n-16}O_6S_2$ . . . . .	648	b) Hydrazinoderivate eines Diamins $C_nH_{2n-12}N_2$ (z. B. N-Anilino- leukauramin) . . . . .	658
<b>L. Hydrazino-oxy-sulfonsäuren.</b>		c) Hydrazinoderivat eines Diamins $C_nH_{2n-20}N_2$ . . . . .	658
Hydrazinoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen.		<b>O. Hydrazino-amino-sulfonsäuren.</b>	
a) Derivat einer Monoxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O$ [5-Hydrazino-phenol- sulfonsäure-(2)] . . . . .	648	1. Derivate einer Monosulfonsäure.	
b) Derivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$ (z. B. Hydrazino- naphtholdisulfonsäuren) . . . . .	648	4-Hydrazino-3-amino-benzol-sulfon- säure-(1) usw. . . . .	658
<b>M. Hydrazino-oxy-oxo-sulfonsäuren.</b>		2. Derivate der Disulfonsäuren.	
2-Phenylhydrazino-1-oxy-anthra- chinon-sulfonsäure-(3)(?) usw. .	649	4'-Hydrazino-4-amino-diphenyl-di- sulfonsäure-(2.2') usw. . . . .	659
<b>Alphabetisches Register für Bd. XV</b> . . . . .	660	<b>P. Hydroxylamino-hydrazine.</b>	
<b>Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze</b> . . . . .	722	4-Phenylhydrazino-3.5-bis-hydroxyl- amino-toluol usw. . . . .	659

## Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGs Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann.d.Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDE- MANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv für Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societati de Stiinta din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
Crells Annalen	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arznei- gelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen VON LORENZ CRELL	
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESenius)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINs Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTs Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Ge- sellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert



## Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	m-	= meta-
ac.	= alicyclisch	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
äther.	= ätherisch	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
akt.	= aktiv	ms-	= meso-
alkal.	= alkalisch	n (in Verbindung	
alkoh.	= alkoholisch	mit Zahlen)	= Brechungsindex
ang.	= angular	n- (in Verbindung	
Anm.	= Anmerkung	mit Namen)	= normal
ar.	= aromatisch	o-	= ortho-
asymm.	= asymmetrisch	opt.-akt.	= optisch aktiv
Atm.	= Atmosphäre	p-	= para-
B.	= Bildung	prim.	= primär
Bd.	= Band	%	= Prozent
bezw.	= beziehungsweise	Prod.	= Produkt
D	= Dichte	racem.	= racemisch
D <sub>4</sub> <sup>16</sup>	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	s.	= siehe
Darst.	= Darstellung	S.	= Seite
Dielekt.-		sek.	= sekundär
Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. o.	= siehe oben
Einw.	= Einwirkung	Spl.	= Supplement
F	= Schmelzpunkt	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
gem.	= geminal	stdg.	= stündig
inakt.	= inaktiv	s. u.	= siehe unten
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziations- konstante	symm.	= symmetrisch
konz.	= konzentriert	Syst. No.	= System-Nummer <sup>1)</sup>
korrr.	= korrigiert	Temp.	= Temperatur
Kp	= Siedepunkt	tert.	= tertiär
Kp <sub>750</sub>	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
lin.	= linear	V.	= Vorkommen
lin.-ang.	= linear-angular	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.-	= vicinal-
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wässerig
		Zers.	= Zersetzung

<sup>1)</sup> Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

**Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.**

**Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.**

**Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.**

**Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.**

# ZWEITE ABTEILUNG.

## ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

### X. Hydroxylamine.

#### A. Monohydroxylamine.

##### 1. Monohydroxylamine $C_nH_{2n+1}ON$ .

##### Hydroxylamine $C_{10}H_{21}ON$ .

1. *3-Hydroxylamino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan* (?), *3-Hydroxylamino-p-menthan* (?), *N-Menthyl-hydroxylamin* (?), *β-Menthyl-hydroxylamin* (?)  $C_{10}H_{21}ON = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \end{smallmatrix} CH_2 > CH \cdot CH(CH_3)_2$  (?). Zur Konstitution vgl. MAHLA, *B.* **36**, 486. — *B.* Aus 3-Hydroxylamino-p-menthen-(8(9)) (?) (S. 2) in ca. 20%iger Essigsäure mit Eisenfeile (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **29**, 927). —  $Kp_{12}$ : 125°; ziemlich schwer löslich in Wasser; zieht begierig  $CO_2$  an (T., K.). — Essigsäures Salz  $C_{10}H_{21}ON + C_2H_4O_2$ . Nadeln (aus ligroinhaltigem Benzol). F: 137° (T., K.).

2. *4<sup>1</sup>-Hydroxylamino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan*, *8-Hydroxylamino-p-menthan*  $C_{10}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ .

1.4-Dibrom-4<sup>1</sup>-hydroxylamino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan (?), 1.4-Dibrom-8-hydroxylamino-p-menthan (?)  $C_{10}H_{19}ONBr_2 =$

$CH_3 \cdot BrC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$  (?). *B.* Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht aus dem Nitrosobromid des 1-Brom-p-menthens-(4(8)) (Bd. V, S. 90) durch Verrühren mit Eisessig-Bromwasserstoff unter Zusatz von rotem Phosphor und Sättigen des Gemisches mit Bromwasserstoff unter Kühlung (BAEYER, BLAU, *B.* **28**, 2292), ferner aus dem Acetat des Bromnitroso-p-menthanols-(1) (Bd. VI, S. 26) mit Eisessig-Bromwasserstoff und rotem Phosphor (BA., BL.). Das salzsaure Salz entsteht aus dem Acetat des Chlornitroso-p-menthanols-(1) (Bd. VI, S. 26) mit Eisessig-Bromwasserstoff und rotem Phosphor (BA., BL.). — Beim Behandeln der Salze mit Alkalien entsteht 1-Brom-8-hydroxylamino-p-menthen-(3) (?) (S. 2). Das bromwasserstoffsäure Salz liefert mit Brom in alkoh. Lösung wieder das Nitrosobromid des 1-Brom-p-menthens-(4(8)). —  $C_{10}H_{19}ONBr_2 + HCl$ . Dünne Tafeln (aus Alkohol mit Äther). F: 179—180° (Zers.). —  $C_{10}H_{19}ONBr_2 + HBr$ . Blättchen (aus wenig absol. Alkohol durch viel absol. Äther). F: 182—184°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Stehen.

2. Monohydroxylamine  $C_nH_{2n-1}ON$ .Hydroxylamine  $C_{10}H_{19}ON$ .

1. **4'-Hydroxylamino-1-methyl-4-methoxythyl-cyclohexen-(3), 8-Hydroxylamino-p-menthen-(3)**  $C_{10}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ .

1-Brom-4'-hydroxylamino-1-methyl-4-methoxythyl-cyclohexen-(3) (?), 1-Brom-8-hydroxylamino-p-menthen-(3) (?)  $C_{10}H_{19}ONBr =$

$CH_3 \cdot BrC \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$  (?). *B.* Man verreibt das bromwasserstoffsaurer Salz des 1,4-Dibrom-8-hydroxylamino-p-menthans (?) (S. 1) mit Alkohol und gibt tropfenweise wäßriges Ammoniak zu (BAEYER, BLAU, *B.* 28, 2294). — Krystalle (aus verd. Schwefelsäure mit Ammoniak). *F.*: 100—102°. — Gibt in verdünnt-schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit das entsprechende N-Nitroso-derivat (Syst. No. 2219).

2. **3-Hydroxylamino-1-methyl-4-methoxythyl-cyclohexan(?), 3-Hydroxylamino-p-menthen-(8(9)) (?)**  $C_{10}H_{19}ON =$

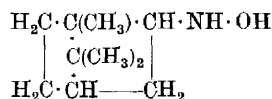
$CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup CH(NH \cdot OH) \\ \diagdown CH(NH \cdot OH) \end{smallmatrix} > CH \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$  (?). Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Aus dem Oxim des d-Citronellals (Bd. I, S. 747) bei mehrstündigem Stehen mit 4 Gewichtsteilen ca. 50%iger Schwefelsäure in der Kälte (TREMANN, KRÜGER, *B.* 29, 926; MAHLA, *B.* 36, 485). —  $Kp_{13}$ : 118° (T., K.);  $Kp_{14}$ : 122—123° (M.). *D.*: 0,9736; *n.*: 1,47877;  $\alpha_D^{20}$ : —3° (*l* = 10 cm) (M.). — Entfärbt Permanganat sofort, reduziert gelbes Quecksilberoxyd, ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung (M.). Das Oxalat liefert in konzentrierter wäßriger Lösung mit Natriumnitritlösung das entsprechende N-Nitroso-derivat (Syst. No. 2219) (M.). — Oxalat  $2C_{10}H_{19}ON + C_2H_2O_4$ . Krystalle (aus Essigester). *F.*: 136°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas löslich in Benzol (M.). —  $2C_{10}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$  (M.).

Acetylderivat  $C_{12}H_{21}O_2N = C_{10}H_{19}ON \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 3-Hydroxylamino-p-menthen-(8(9)) (?) mit Essigsäureanhydrid (T., K., *B.* 29, 927). —  $Kp_{12}$ : 142°.

Benzoylderivat  $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_{19}ON \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Hydroxylamino-p-menthen-(8(9)) (?) und Benzoylchlorid in Pyridin (MAHLA, *B.* 36, 486). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 63°.

3. **2-Hydroxylamino-1.7.7-trimethyl-bi-cyclo-[1.2.2]-heptan, 2-Hydroxylamino-camphan, N-Bornyl-hydroxylamin,  $\beta$ -Bornyl-hydroxylamin**

$C_{10}H_{19}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-camphan (Bd. V, S. 100) in warmem Alkohol mit Aluminiumamalgam (FORSTER, *Soc.* 77, 266). — Platten (aus Petroläther). *F.*: 154°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in heißem Wasser. — Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung.

3. Monohydroxylamine  $C_nH_{2n-5}ON$ .

1. **Hydroxylaminobenzol, N-Phenyl-hydroxylamin,  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin**, gewöhnlich schlechthin Phenylhydroxylamin genannt  $C_6H_7ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ .

*Bildung.* Bei kurzem Kochen von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser (BAMBERGER, *B.* 27, 1348, 1548; WOHL, *B.* 27, 1432); die Reaktion wird beschleunigt durch Zusatz von Calciumchlorid, Magnesiumchlorid u. dgl. (WOHL, D. R. P. 84138; *Frdl.* 4, 44; *B.* 27, 1433; vgl. BAM., KNECHT, *B.* 29, 863 Anm. 2); verwendet man statt Zinkstaub verkupferten Zinkstaub in Gegenwart von Calciumchlorid, so verläuft sie schon bei gewöhnlicher Temperatur (WOHL, D. R. P. 84891; *Frdl.* 4, 46); bei Anwendung von Zinkstaub und mit wenig Wasser versetztem Äther bei Gegenwart von Calciumchlorid wird glatt Phenylhydroxylamin erhalten und jede Bildung von Anilin vermieden (GOLDSCHMIDT, *B.* 29, 2307). Durch Reduktion von Nitrobenzol mit Aluminiumamalgam in 90%igem Alkohol bei 40—50° oder in siedendem Äther bei Gegenwart von etwas Wasser (H. WISLICENUS, KAUFMANN, *B.* 28, 1326; H. WL., *B.* 29, 494; *J. pr.* [2] 54, 57). Durch Reduktion von Nitrobenzol mit Cadmium oder Blei in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GINTL, *Z. Ang.* 15, 1334). Durch Reduktion von Nitrobenzol mit alkoh. Schwefelammonium unter Eiskühlung (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* 41, 1936).

Eine Natriumverbindung des Phenylhydroxylamins (S. 6) bildet sich bei der Einw. von Natrium auf Nitrobenzol in Äther oder Toluol (J. SCHMIDT, *B.* 32, 2911). Neben Azoxybenzol, durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol in ca. 50%iger Essigsäure an einer Platinkathode bei höchstens 20° (HABER, *Z. El. Ch.* 5, 77; *C.* 1898 II, 634) oder in ammoniakalisch-alkoholischer Ammoniumchloridlösung an einer Platinkathode bei 17–20° (HA., *C. SCHMIDT, Ph. Ch.* 32, 272). Phenylhydroxylamin entsteht ferner durch Einw. von Sulfomonopersäure („CAROSchem Reagens“) auf eine äther. Lösung von Anilin bei niedriger Temperatur (BAM., TSCHIRNER, *B.* 32, 1676).

**Darstellung.** Man versetzt eine Lösung von 20 g Salmiak in 400 ccm Wasser mit 40 g Nitrobenzol und trägt innerhalb von etwa 40 Minuten 60 g Zinkstaub (mindestens 75%ig) ein, wobei die Temperatur auf höchstens 10° gehalten wird; sobald der Geruch nach Nitrobenzol verschwunden ist, filtriert man ab, wechselt das Filtriergefäß und wäscht den Zinkschlamm mit 400 ccm Wasser von 45°; aus der ersten Mutterlauge und dem Waschwasser salzt man gesondert das Phenylhydroxylamin durch Eintragen von festem Kochsalz aus (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 20. Aufl. [Berlin und Leipzig 1927], S. 155; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 89978; *Frdl.* 4, 47). Man versetzt 5 g Nitrobenzol in 50 ccm 95%igem Alkohol mit einer Lösung von 12 g Aluminiumsulfat in 100 g Wasser und schüttelt 2 Stdn. mit 250 g 5%igem Zinkamalgam bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur; man destilliert den Alkohol aus der filtrierten Lösung ab und schüttelt den nach dem Erkalten mit Kochsalz versetzten Rückstand mit Äther aus (BAM., KNECHT, *B.* 29, 864). Man leitet in die Lösung von 20 g Nitrobenzol in 120 ccm absol. Alkohol unter Eiskühlung zuerst Ammoniak bis zur Sättigung, dann einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff ein, bis das ganze Flüssigkeitsvolumen mit Krystallen von Ammoniumhydrosulfid erfüllt ist, und läßt über Nacht stehen; darauf fällt man den größten Teil des Schwefelammoniums durch Zusatz von 200 ccm Äther, filtriert von dem Polysulfid ab, wäscht mit Äther, befreit die alkoholisch-ätherische Lösung von dem Rest des Schwefelammoniums durch Waschen mit wenig Wasser, destilliert das Lösungsmittel, zuletzt im Vakuum, ab, verreibt den Rückstand mit Benzol und wäscht mit Petroläther (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* 41, 1936). Durch elektrolytische Reduktion einer Suspension von 50 g Nitrobenzol in einer Lösung von 20 g Natriumacetat und 15 ccm Eisessig in 300–400 g Wasser als Kathodenflüssigkeit an einer Nickelkathode von 3–4 qdm Oberfläche unter Verwendung eines Diaphragmas, einer Bleianode und verd. Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit bei einer Spannung von 6–8 Volt und einer Stromstärke von 6–10 Ampere bei 20–25°; man leitet etwas mehr als die theoretische Strommenge ein; als Nebenprodukte treten Anilin und sehr wenig Azoxybenzol auf (BRAND, *B.* 38, 3077).

**Physikalische Eigenschaften.** Nadeln (aus Wasser, Benzol oder Petroläther). F: 80,5° bis 81° (BAMBERGER, *B.* 27, 1549), 81–82° (WOHL, *B.* 27, 1434), 82° (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* 41, 1937). Löslich in 50 Tln. kaltem, in 10 Tln. heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heißem Benzol, weniger in kaltem Benzol, sehr wenig in Ligroin (WOHL, *B.* 27, 1434). Refraktion und Dispersion in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 398; 26, 52. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Essigsäure (WOHL, *B.* 27, 1434). Löst sich in konz. Schwefelsäure (infolge Bildung von Farbstoffen, vgl. BAMBERGER, *A.* 390 [1912], 148 Anm. 2) mit tieflauer Farbe (WOHL, *B.* 27, 1435).

**Chemisches Verhalten.** Phenylhydroxylamin verwandelt sich, auf den Schmelzpunkt erhitzt, in ein Gemisch von Azoxybenzol (Syst. No. 2207), Anilin und Wasser (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* 31, 1505 Anm. 2). Beim Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzt es sich — abgesehen von einer winzigen Menge, die zu Beginn unverändert sublimiert — unter Bildung von Wasser, Azobenzol (Syst. No. 2092), Anilin, Azoxybenzol, etwas 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und geringen Mengen anderer Körper (BAM., *B.* 27, 1550). Phenylhydroxylamin reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte (BAM., *B.* 27, 1550). Bei der Oxydation des Phenylhydroxylamins entsteht zunächst Nitrosobenzol, welches je nach den Versuchsbedingungen als solches erhalten oder durch weitere Oxydation in Nitrobenzol übergeführt wird oder mit Phenylhydroxylamin sich zu Azoxybenzol verbindet (BAM., TSCHIRNER, *B.* 32, 342 Anm. 1; BAM., *B.* 33, 113; WILLSTÄTTER, DOROGI, *B.* 42, 2149, 2167). Während Phenylhydroxylamin durch luftfreies Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (im Dunkeln) nicht verändert wird, bildet sich an der Luft in der wäßrigen Lösung oder Suspension ziemlich rasch Azoxybenzol (unter intermediärer Bildung von Nitrosobenzol); daneben entsteht Wasserstoffsuperoxyd (BAM., *B.* 27, 1550; 33, 113, 115; *C.* 1898 II, 1013). Beim Kochen seiner wäßr. Lösung verflüchtigt sich ein Teil des Phenylhydroxylamins unzersetzt, der andere Teil zersetzt sich unter Bildung von Nitrosobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol, Anilin u. a. (BAM., *B.* 27, 1551). Beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine trockne benzolische Lösung von Phenylhydroxylamin entsteht Azoxybenzol (BAM., *B.* 33, 121). Bei der Einw. von Luftsauerstoff in Gegenwart von Natronlauge auf Phenylhydroxylamin in wäßr. Lösung entstehen Azoxybenzol und Nitrobenzol; daneben können in sehr geringen Mengen 4-Amino-phenol, Anilin und saure Substanzen

auftreten (BAM., B. 33, 118). Phenylhydroxylamin gibt bei der Einw. von luftfreier wäßriger Natronlauge Azoxybenzol und Anilin (BAM., BRADY, B. 33, 272), bei der Einw. von alkoh. Kali bei Luftabschluß Azobenzol (BAM., BRADY, B. 33, 274) neben sehr geringen Mengen Azoxybenzol und Anilin (BAM., B. 57 [1924], 2083 Anm. 5). Phenylhydroxylamin reagiert mit einer genau neutralisierten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bei Luftabschluß sehr langsam unter fast ausschließlicher Bildung von Azoxybenzol; in Gegenwart von Alkali wird es bei Luftabschluß von Wasserstoffsuperoxyd in Azoxybenzol und Nitrobenzol übergeführt; daneben entstehen in minimalen Mengen Anilin und 4-Amino-diphenylamin (BAM., B. 33, 119). Die Überführung von Phenylhydroxylamin in Nitrosobenzol gelingt, wenn man 4 g desselben in 6%iger eiskalter Schwefelsäure, deren Menge dem Oxydationsmittel äquivalent gewählt ist, auflöst und sofort 4.69 g in 300 ccm Wasser aufgelöstes Kaliumdichromat unter Kühlung zusetzt (BAM., B. 27, 1555) oder wenn man eine wäßr. Phenylhydroxylaminlösung allmählich zu einer wäßrigen neutralen Kaliumpermanganatlösung fließen läßt (BAM., TSCH., B. 32, 342 Anm. 1). Phenylhydroxylamin wird durch feinverteiltes Kupfer in Gegenwart von Salzsäure sehr schnell zu Anilin reduziert (CHILESOTTI, G. 31 II, 581; Z. *El. Ch.* 7, 771). Beim Erwärmen von Phenylhydroxylamin mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade wurden erhalten: 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607), 2-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 597), p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436), o-Phenetidin (Bd. XIII, S. 359), Azoxybenzol, Anilin, wenig 4-Aminophenol (Bd. XIII, S. 427) u. a. (BAMBERGER, B. 28, 251; BAM., LAGUTT, B. 31, 1503, 1504 Anm.). Die Einw. von Bromwasserstoffsäure liefert 2-Brom-anilin (Bd. XII, S. 631), 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636), 2,4-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 655) und Anilin (BAM., B. 28, 251; BAM., LAG., B. 31, 1504 Anm.). Bei der Einw. von Natriumnitritlösung auf eine Lösung von Phenylhydroxylamin in Schwefelsäure oder Salzsäure wird als Hauptprodukt N-Nitroso-N-phenyl-hydroxylamin (Syst. No. 2219) erhalten (WOHL, B. 27, 1435; BAM., B. 27, 1553). Beim Behandeln von Phenylhydroxylamin in alkoh. Lösung mit Amylnitrit und Kaliumäthylat entsteht das Kaliumsalz des N-Nitroso-N-phenyl-hydroxylamins, daneben bilden sich Azoxybenzol und sehr wenig N-Acetyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 8) (BAM., BAUDISCH, B. 42, 3575 Anm. 5). Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Lösung von Phenylhydroxylamin entsteht hauptsächlich Anilinsulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 681); leitet man Schwefeldioxyd in eine trockne ätherische Lösung des Phenylhydroxylamins ein, so entsteht als Hauptprodukt Phenylsulfamidsäure (Bd. XII, S. 578), in geringerem Betrage Anilinsulfonsäure-(2), daneben bilden sich noch Anilinsulfat, Azoxybenzol und andere Produkte (BAM., HINDERMANN, B. 30, 654; BAM., RISING, B. 34, 249; vgl. BRETSCHNEIDER, J. pr. [2] 55, 286). Unter der Einw. wäßriger Schwefelsäure lagert sich Phenylhydroxylamin in 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) um (BAM., B. 27, 1349, 1552; WOHL, D. R. P. 83433; *Frdd.* 4, 53). Diese Umlagerung erfordert bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen (BAM., RI., B. 34, 229 Anm.). Über den Mechanismus dieser Umlagerung vgl. BAM., B. 33, 3600; 34, 61. Neben 4-Amino-phenol wurden bei der Einw. von Schwefelsäure je nach den Versuchsbedingungen noch folgende Verbindungen erhalten: Azoxybenzol, Anilin, 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 806), 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76), 4-Oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 444), Benzidin (Bd. XIII, S. 214), 4,4'-Diaminodiphenyläther (Bd. XIII, S. 441) (BAM., LAG., B. 31, 1503; BAM., B. 33, 3600; 34, 61; vgl. auch NOYER, B. 40, 290). Beim anhaltenden Digerieren mit alkoh. Schwefelsäure entsteht als Hauptprodukt p-Phenetidin, daneben bilden sich o-Phenetidin, Azoxybenzol, Azobenzol, 2-Amino-phenol, 4-Amino-phenol, Anilin und andere Verbindungen in geringerer Menge (BAM., LAG., B. 31, 1501; BAM., B. 33, 3602). Durch Einw. einer 20%igen Aluminiumsulfatlösung auf Phenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur erhält man 4-Amino-diphenylamin (BAM., BRADY, A. 311, 84 Anm.). Beim Schütteln mit 50%iger Natriumdisulfatlösung entsteht neben Azoxybenzol und 4-Amino-diphenylamin Emeraldin (Bd. XIII, S. 112) (No., B. 40, 290). Bei der Einw. von Hydroxylamin und Sauerstoff auf Phenylhydroxylamin entstehen: Anilin, Azoxybenzol, die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2240) und Azidobenzol (Bd. V, S. 276) (BAM., B. 35, 3894). Phenylhydroxylamin geht bei der Einw. von Benzolsulfohydroxamsäure (Bd. XI, S. 51) in Gegenwart von Alkali in Diazobenzol über (ANGELI, B. 37, 2390; ANGELI, ANGELICO, R. A. L. [5] 13 II, 70; G. 35 I, 156).

Phenylhydroxylamin liefert mit Nitrosobenzol quantitativ Azoxybenzol (BAMBERGER, RENAULD, B. 30, 2278). Geschwindigkeit dieser Umsetzung: BAM., RISING, A. 316, 260. Durch Kochen von Phenylhydroxylamin mit 4-Brom-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266) in Alkohol entstehen N-Phenyl-N-[2,4-dinitro-phenyl]-hydroxylamin (S. 13), 2,4-Dinitrodiphenylamin (Bd. XII, S. 751) und bromwasserstoffsäures Anilin (WIELAND, GAMBARJAN, B. 39, 3041). Phenylhydroxylamin verwandelt sich unter der Einw. von Phenol (in Gegenwart verd. Schwefelsäure; vgl. BAM., A. 390 [1912], 152) vorwiegend in 4'-Amino-4-oxydiphenyl (Bd. XIII, S. 692) (BAM., B. 34, 63, 66). Phenylhydroxylamin gibt in eiskalter alkoholischer Lösung mit 40%iger Formaldehydlösung N,N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] (S. 7), das bei längerem Stehen mit der Mutterlauge in N,N'-Diphenyl-glyoxaldisoxim (Syst. No. 4620) übergeht (BAM., B. 33, 941, 947, 949). In salzsaurer Lösung liefert

Phenylhydroxylamin mit Formaldehydlösung ein weißes Produkt, das bald in den polymeren Anhydro-[4-hydroxylamino-benzylalkohol]  $[C_7H_7ON]_x$  (S. 38) übergeht (KALLE & Co., D. R. P. 87972; *Frdd.* 4, 49). Phenylhydroxylamin liefert mit Aceton eine Verbindung  $C_{18}H_{22}O_2N_2$  (S. 6) (BAM., RUDOLF, *B.* 40, 2237 Anm. 1; BECKMANN, SCHEIBER, *A.* 355, 242; SCHEL., WOLF, *A.* 357, 30; vgl. BANFIELD, KENYON, *Soc.* 1926, 1612). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd (BAM., *B.* 27, 1556) oder bei gelindem Erwärmen von Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] 14 II, 38; vgl. auch BECKMANN, *A.* 365, 203) entsteht N-Phenyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194). Bei der Einw. von Glyoxal (Bd. I, S. 759) auf Phenylhydroxylamin wird N,N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) erhalten (v. PECHMANN, *B.* 30, 2462, 2872, 2875). 1 Mol.-Gew. Phenylhydroxylamin verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Diacetyl (Bd. I, S. 769) bei 0° zu der Verbindung  $C_{19}H_{13}O_3N$  (S. 6), mit 2 Mol.-Gew. Diacetyl zu der Verbindung  $C_{14}H_{15}O_5N$  (S. 6) (SCHEL., WOLF, *A.* 357, 43). Bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf Phenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur erhält man neben Azoxybenzol und etwas Anilin N-Formyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 8) (BAM., *B.* 35, 733; BAM., DESTRAZ, *B.* 35, 1884). Die Reaktion mit Eisessig auf kochendem Wasserbade liefert Azoxybenzol, Acetanilid, Anilin, wenig 4-Amino-diphenylamin (BAM., LAGUTT, *B.* 31, 1505 Anm. 1) und Spuren von 4-Amino-phenol (BAM., *B.* 51 [1918], 636). Bei der Einw. von Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) entsteht N-Acetyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 8) (BAM., DEST., *B.* 35, 1884). Phenylhydroxylamin reagiert mit Benzoessäureanhydrid (Bd. IX, S. 164) in äther. Lösung unter Bildung von N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 8) und O,N-Dibenzoyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 8) (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] 56, 87). Phenylhydroxylamin liefert mit Bromcyan (Bd. III, S. 39) je nach den Bedingungen N-Cyan-N-phenyl-hydroxylamin (S. 9) oder N,N'-Dioxy-N,N'-diphenyl-guanidin (S. 9) (WIELAND, *B.* 37, 1536). Phenylhydroxylamin reagiert mit Acetessigester unter Bildung zweier isomerer Verbindungen  $C_{22}H_{24}O_5N_2$  (S. 6), die bei 120—121° bzw. 136° schmelzen (SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 31). Bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 9) auf Phenylhydroxylamin entstehen: Anilin, p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 97), N-p-Toluolsulfonyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 10) (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55, 301; BAM., RL., *B.* 34, 241), sowie ferner 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427), p-Toluolsulfonsäure-[4-amino-phenyl]-ester (Bd. XIII, S. 441), p,p-Ditolyldisulfoxyd<sup>1)</sup> (Bd. VI, S. 425) und 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfon (Bd. XIII, S. 534) (BAM., RL., *B.* 34, 242). Beim Eintragen von Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) in eine Lösung von Phenylhydroxylamin in absol. Alkohol unter Kühlung entsteht N-Benzolsulfonyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 10) (PILOTY, *B.* 29, 1564). Einw. von Benzolsulphhydroxamsäure auf Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von Alkali s. S. 4. Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf ca. 130° entstehen: Azoxybenzol, Azobenzol, Benzidin (Bd. XIII, S. 214), Diphenylin(?) (Bd. XIII, S. 211), 4-Amino-diphenylamin, 2-Amino-diphenylamin und andere Produkte (BAM., LAG., *B.* 31, 1504; BAM., *B.* 34, 62, 64). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Phenylhydroxylamin, Formaldehyd und salzsaurem Anilin mit überschüssigem Anilin auf 100° entsteht 4,4'-Triamino-triphenylmethan (Paraleukanilin; Bd. XIII, S. 313) (KALLE & Co., D. R. P. 93699; *Frdd.* 4, 180). Phenylhydroxylamin liefert mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) in Benzollösung phenylsulfamidsäures Anilin (Bd. XII, S. 579) und Azobenzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* 31, 985, 988). Durch Erhitzen von Phenylhydroxylamin mit Isoformanilid-O-methyläther (Bd. XII, S. 235) in Alkohol auf 50—60° entsteht N-Oxy-N,N'-diphenyl-formamidin (S. 8) (LEY, *B.* 35, 1452). Phenylhydroxylamin vereinigt sich mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in Benzollösung zu N-Oxy-N,N'-diphenyl-harnstoff (S. 9) (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] 56, 84; vgl. ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 II, 659); analog erhält man mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföf (Bd. XII, S. 453) in Äther N-Oxy-N,N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 9) (BECK., *J. pr.* [2] 56, 89). Mit 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbodiimid (Bd. XII, S. 449) in Benzollösung entsteht N-Oxy-N,N',N''-triphenyl-guanidin (S. 9) (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] 79, 535). Bei der Einw. von N-p-Tolyl-benzimidchlorid (Bd. XII, S. 928) auf Phenylhydroxylamin in absol. Äther entsteht salzsaures N-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin (S. 8) (LEY, HOLZWEISSIG, *B.* 36, 21). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. N-Thionyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 116) auf 4 Mol.-Gew. Phenylhydroxylamin in Chloroform entsteht 4,4'-Bis-benzolazo-azobenzol (Syst. No. 2104) neben anderen Produkten (MICHAELIS, PETOW, *B.* 31, 987, 995). Durch Einw. einer auf 0° abgekühlten, schwach salzsauren Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine ebenfalls auf 0° abgekühlte alkoh. Lösung des Phenylhydroxylamins entsteht die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2240) (BAM., *B.* 29, 103; BAM., RL., *A.* 316, 267). Bei der Einw. von Phenylhydroxylamin auf Phenylmagnesiumbromid in Äther erfolgt Bildung von Triphenylhydrazin (Syst. No. 1950) (BUSCH, HOBEIN, *B.* 40, 2100). — Durch Einw. von Diazomethan (Syst. No. 3461) in absol. Äther entsteht N,N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] neben etwas Anilin (BAM., *C.* 1898 II, 1013; BAM., TSCHIRNER, *B.* 33, 956).

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Anmerkung in Bd. XI auf S. 3.

Phenylhydroxylamin geht im Tierkörper zum Teil in Azoxybenzol, zum Teil in 4-Aminophenol über (E. MEYER, *H.* 46, 505).

Natriumderivate des Phenylhydroxylamins.  $NaC_6H_5ON$ . *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Natrium in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* 38, 272). Krystallinisches Pulver. —  $Na_2C_6H_5ON$ . *B.* Durch Einw. von Natrium auf Nitrobenzol in Äther oder Toluol neben  $Na_2O$  (J. SCHMIDT, *B.* 32, 2911). Wurde nur im Gemisch mit  $Na_2O$  erhalten. Dieses Gemisch bildet ein schwarzbraunes Pulver, das sich trocken an der Luft entzündend und sich leicht in Wasser mit gelbbrauner Farbe löst (J. SCH.). Durch Zerlegung mit verd. Salzsäure entsteht Phenylhydroxylamin (J. SCH.). Bei der Einw. von Luft auf die äther. Suspension entsteht 2-Nitrophenol (J. SCH.). Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure ergibt Nitrosobenzol und Nitrobenzol (J. SCH.).

Salzsaures Phenylhydroxylamin  $C_6H_5ON + HCl$ . *B.* Beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff durch eine gekühlte äther. Lösung von Phenylhydroxylamin (BAM., *B.* 27, 1551). — Krystallflocken. Sehr leicht löslich in Wasser (BAM.).

*Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Phenylhydroxylamin.*

Verbindung  $C_{18}H_{22}O_2N_2$ <sup>1)</sup>. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (BECKMANN, SCHEIBER, *A.* 355, 242). — *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Aceton (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* 40, 2237 Anm. 1; BE., SCH.; vgl. SCH., WOLF, *A.* 357, 30). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). *F:* 136° (Zets.) (BE., SCH.), 138,5—139,5° (BA., R.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; die Lösungen werden allmählich unter Bildung von Azoxybenzol orangefarbig (BE., SCH.). Liefert mit Hydroxylamin in Alkohol eine Verbindung  $C_{12}H_{20}O_2N_2$  (s. u.) (SCH., W.).

Verbindung  $C_{12}H_{20}O_2N_2$ . Zur Molekulargewichtsbestimmung vgl. SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 29. — *B.* Aus der Verbindung  $C_{18}H_{22}O_2N_2$  (s. o.) und Hydroxylamin in Alkohol (SCH., W.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F:* 135°.

Verbindung  $C_{10}H_{13}O_3N$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diacetyl (Bd. I, S. 769) und Phenylhydroxylamin bei 0° (SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 42). — Weiße Krystalle. *F:* 95°. Leicht zersetzlich.

Verbindung  $C_{14}H_{19}O_5N$ . Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 43). — *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diacetyl und 1 Mol.-Gew. Phenylhydroxylamin bei Zimmertemperatur (SCH., W.). — Weiße Krystalle (aus Ligroin). *F:* 105°. In Lösung ziemlich beständig. Wird von Säuren in die Komponenten gespalten.

Verbindung  $C_{22}H_{24}O_5N_2$  vom Schmelzpunkt 120—121°. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch und kryoskopisch bestimmt (SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 32). — *B.* Aus Acetessigester und Phenylhydroxylamin, neben einer Verbindung  $C_{22}H_{24}O_5N_2$  vom Schmelzpunkt 136° (s. u.) (SCH., W.). — Weiße Prismen (aus Alkohol). *F:* 120—121°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Geht bei der Einw. von kaltem Eisessig in eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 137° (s. u.) über.

Verbindung  $C_{22}H_{24}O_5N_2$  vom Schmelzpunkt 136°. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 34). — *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Prismen (aus verd. Alkohol). *F:* 136°; die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denjenigen der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 120—121° (SCH., W.). — Geht bei der Behandlung mit kaltem Eisessig in dieselbe isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 137° (s. u.) über wie die Verbindung  $C_{22}H_{24}O_5N_2$  vom Schmelzpunkt 120—121° (SCH., W.).

Verbindung  $C_{22}H_{24}O_5N_2$  vom Schmelzpunkt 137°. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 34). — *B.* Bei der Behandlung der Verbindung  $C_{22}H_{24}O_5N_2$  vom Schmelzpunkt 120—121° (s. o.) oder der Verbindung  $C_{22}H_{24}O_5N_2$  vom Schmelzpunkt 136° (s. o.) mit kaltem Eisessig (SCH., W.). — Nadeln. *F:* 137°. Löslich in den gebräuchlichen Solvenzien außer in Ligroin.

#### *Funktionelle Derivate des Phenylhydroxylamins.*

Dimethylanilinoxid  $C_6H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 (:O)$  und Salze  $C_6H_{11}ON + HAc$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 (OH) \cdot Ac$  s. Bd. XII, S. 156, 157.

Methyläthylanilinoxid  $C_6H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5) (:O)$  und Salze  $C_6H_{13}ON + HAc$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5) (OH) \cdot Ac$  s. Bd. XII, S. 163.

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erteilen BANFIELD, KENYON, *Soc.* 1926, 1612 dieser Verbindung die Konstitution  
 $HO \cdot N(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw.  $HO \cdot N(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot O$ .

Diäthylanilinoxid  $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2(O)$  und Salze  $C_{10}H_{15}ON + HAc$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2(OH) \cdot Ac$  s. Bd. XII, S. 166.

**N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin], Bis-[N-phenyl-hydroxylamino]-methan**  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Methylanilin mit Sulfomonopersäure bei höchstens  $4^0$  (BAMBERGER, VUK, B. 35, 709). Durch Einw. 40%iger Formaldehydlösung auf eine eiskalte Lösung von N-Phenyl-hydroxylamin in Alkohol (B., B. 33, 947). Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Diazomethan in absol. Äther (B., TSCHURNER, B. 33, 956; B., C. 1898 II, 1013). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol + Petroläther). Schmilzt bei  $106,5^0$  unter Aufschäumen (B., B. 33, 947). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Ligroin, kaum in Wasser (B., B. 33, 947). Eisenchlorid färbt die Lösungen vorübergehend bräunlich violettrot, dann tritt der Geruch von Nitrosobenzol auf, und auf Zusatz von Wasser geht die Farbe der Flüssigkeit in violett über (B., B. 33, 947). Alkoh. Kupferacetat färbt die Lösungen tief dunkelgrün; beim Kochen hellt sich die Farbe auf unter Abscheidung von Kupferoxydul und Entwicklung von Nitrosobenzolgeruch (B., B. 33, 947). — Oxydationsmittel, z. B. Chromsäuregemisch, sowie auch FEHLINGSche Lösung und Natriumnitrit oxydieren N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] zu Nitrosobenzol (B., B. 33, 948). Natronlauge wirkt bei Luftabschluß kaum ein; bei Luftzutritt tritt Geruch nach Nitrosobenzol, dann nach Nitrobenzol auf (B., B. 33, 948). N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] gibt in äther. Lösung mit Sulfomonopersäure Nitrosobenzol und wenig N-Oxy-N.N'-diphenyl-formamidin (B., T., B. 35, 725). Wird in äther. Lösung durch Aluminiumamalgam in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Anilin und Methylanilin reduziert (B., T., B. 33, 957). Durch Kochen von N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] mit Wasser erfolgt Zersetzung unter Bildung von N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620); gleichzeitig tritt der Geruch nach Azobenzol, Nitrosobenzol und Benzonitril (Bd. XII, S. 191) auf (B., B. 33, 948). Läßt man auf eine absolut-alkoholische Lösung von N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] ein Gemisch von entwässertem Kupfersulfat und wasserfreiem Natriumacetat einwirken, so färbt sich die Lösung anfangs grün, verblaßt dann und scheidet das Kupfersalz des N-Oxy-N.N'-diphenyl-formamidins (S. 8) ab (B., T., B. 35, 724). Beim Eintragen von N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] in gekühltes Essigsäureanhydrid werden erhalten N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620), Acetanilid (Bd. XII, S. 237), Azoxybenzol und N-Acetyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 8), beim Eintragen in erhitztes Essigsäureanhydrid wird an Stelle des Diisoxims Oxanilid (Bd. XII, S. 234) gebildet (B., DESTRAZ, B. 35, 1883). Durch Erwärmen von N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] mit Anilin und salzsaurem Anilin auf  $100-110^0$ , zweckmäßig unter Zusatz von Formaldehydlösung, erhält man 4.4'.4''-Triamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 313) (KALLE & Co., D. R. P. 93699; *Frdl.* 4, 180).

**N-Phenyl-isobenzaldoxim**  $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \langle O \rangle CH \cdot C_6H_5$  und im Benzolrest substituierte Derivate s. Syst. No. 4194.

**N-Phenyl-isocuminaldioxim**  $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \langle O \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$  s. Syst. No. 4194.

**N-Phenyl-isozimtaldoxim**  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(O) : CH : CH : CH \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \langle O \rangle CH : CH : CH \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4195.

**N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim**  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(O) : CH : CH : N(O) \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \langle O \rangle CH : HC \langle O \rangle N \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4620.

**N-Phenyl-isosalicylaldoxim**  $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \langle O \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  s. Syst. No. 4221.

**N-Phenyl-isoanisaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \langle O \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4221.

**N-Phenyl-2-oxy-4-methyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \langle O \rangle CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  s. Syst. No. 4221.

**N-Phenyl-vanillinisoxim**  $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \langle O \rangle CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$  s. Syst. No. 4247.



**N-Formyl-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CHO$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Bei der Einw. von äthylalkoholischer Kalilauge oder von Formaldehyd auf Nitrosobenzol; Hauptprodukt der Reaktion ist Azoxybenzol (BAMBERGER, *B.* 35, 732). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Methylanilin mit Sulfomonopersäure (B., VUK, *B.* 35, 710). — *Darst.* Durch Einw. von Ameisensäure auf N-Phenyl-hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur (B., DESTRAZ, *B.* 35, 1884). — Platten oder Nadeln. *F.*: 70—71°; ziemlich schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Wasser (B.). — Oxydationsmittel erzeugen Nitrosobenzol (B.). Gibt beim Kochen mit n-Schwefelsäure Ameisensäure und 4-Amino-phenol (B.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd entsteht Phenylisocyanat (B., D.). —  $Cu(C_7H_7O_2N)_2$ . Nadeln. *F.*: 229,5—230° (Zers.); schwer löslich in Alkohol und Wasser (B.).

**N-Oxy-N-N'-diphenyl-formamidin**  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Bei der Oxydation von Methylen-dianilin (Bd. XII, S. 184) mit Sulfomonopersäure, neben anderen Produkten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* 35, 716). Durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen von 12 g Isoformanilid-O-methyläther (Bd. XII, S. 235) mit 10 g N-Phenyl-hydroxylamin in Alkohol auf 50—60° (LEY, *B.* 35, 1452). Das Kupfersalz entsteht beim Schütteln der absoluten alkoholischen Lösung von N-N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] (S. 7) mit wasserfreiem Kupfersulfat in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat; man verreibt das Kupfersalz mit 15%iger Salzsäure und zerlegt das erhaltene salzsaure Salz in wäbr. Lösung mit Kaliumacetat in Gegenwart von Äther (B., T., *B.* 35, 724). — Farblose Nadeln oder Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus Äther oder verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 94—95° (B., T.), 104—105° (L.). Wird beim Stehen im Vakuum über konz. Schwefelsäure (B., T.) oder über Phosphorpentoxyd (L.) wasserfrei und schmilzt dann bei 126—127° (B., T.), 130—131° (Zers.) (L.). Die wasserfreie Verbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser und in Petroläther, sonst leicht löslich, leicht löslich in verd. Mineralsäuren (B., T.). Manganacetat färbt die alkoh. Lösung dunkelolivgrün (L.). Gibt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung, die durch mehr Eisenchlorid in grün verwandelt wird (B., T.). — Wird durch kochendes Wasser in Anilin und N-Formyl-N-phenyl-hydroxylamin zerlegt; heiße verdünnte Schwefelsäure hydrolysiert zu Ameisensäure, Anilin und 4-Amino-phenol (B., T.). Lagert sich bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in N-N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352) um (B., DESTRAZ, *B.* 35, 1876). —  $Cu(C_{13}H_{11}ON_2)_2$ . Bräunlichrote Krystalle. *F.*: 240—241°; leicht löslich in Aceton, Chloroform, Xylol (B., T.). —  $C_{13}H_{12}ON_2 + HCl$  (B., T.). —  $C_{13}H_{12}ON_2 + HNO_3$  (B., T.).

**N-Acetyl-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf N-N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] unter Wasserkühlung (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* 35, 1883). Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Thioessigsäure (B., D.). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 67—67,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Wasser, schwer in Petroläther. Leicht löslich in Ätzeläugen. Kochende verdünnte Schwefelsäure wirkt verseifend.

**N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Durch Einw. des Lichtes auf Gemische von Benzaldehyd und Nitrosobenzol, neben anderen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 36 II, 190, 195; *B.* 38, 1183). Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Benzoesäureanhydrid in Äther, neben O,N-Dibenzoyl-N-phenyl-hydroxylamin (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] 56, 87). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 123—124° (C., SL.), 120—121° (B., SCH.). Schwer löslich in Äther (B., SCH.). — Gibt mit Phenylisocyanat O-Anilinoformyl-N-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 10) (B., SCH.).

**N-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin**  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-p-Tolyl-benzimidchlorid (Bd. XII, S. 928) und N-Phenyl-hydroxylamin in Äther (LEY, HOLZWEISSIG, *B.* 36, 21). — Grünelbe Nadeln. *F.*: 191°. Bei der Reduktion in absolut-alkoholischer Lösung mit schweifiger Säure entsteht N-Phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin (Bd. XII, S. 926). —  $C_{20}H_{18}ON_2 + HCl$ . Nadeln. *F.*: 201—202°.

**N-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin**  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-Benzyl-benzimidchlorid (Bd. XII, S. 1047) und N-Phenyl-hydroxylamin in Äther (L., H., *B.* 36, 20). —  $C_{20}H_{18}ON_2 + HCl$ . Nadeln. *F.*: 195°.

**O,N-Dibenzoyl-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_{26}H_{18}O_3N = C_6H_5 \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. des Lichtes auf Gemische von Benzaldehyd und Nitrosobenzol, neben anderen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 36 II, 190, 194; *B.* 38, 1182). Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Benzoesäureanhydrid in Ätherlösung, neben N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxyl-

<sup>1)</sup> Vgl. BAMBERGER, *A.* 420 [1920], 144, 145.

amin (S. 8) (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] **56**, 87). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121° (C., Sl.), 118—119° (B., Sch.). Leicht löslich in Äther (B., Sch.).

**N-Aminoformyl-N-phenyl-hydroxylamin, N-Carbaminyl-N-phenyl-hydroxylamin, N-Oxy-N-phenyl-harnstoff**  $C_7H_9O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man fügt zu einem Gemisch äquimolekularer Mengen N-Phenyl-hydroxylamin und Kaliumcyanat eine sehr verdünnte Lösung von 1 Mol.-Gew. Salzsäure (FRANCESCONI, PARROZZANI, ANGELUCCI, *G.* **31** II, 345). — Krystalle. F: 95°. Löslich in den üblichen Solvenzien. Wird von Eisenchlorid blauviolett gefärbt. —  $C_7H_9O_2N_2 + HCl$ . F: 90° (Zers.). Leicht zerfließlich und zersetzlich.

**N-Methylaminoformyl-N-phenyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff**  $C_8H_{11}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Bei etwa 1-tägiger Einw. von Methylisocyanat (Bd. IV, S. 77) auf die äther. Lösung von N-Phenyl-hydroxylamin (F., P., A., *G.* **31** II, 346). — Nadeln (aus Benzol). F: 121°.

**N-Äthylaminoformyl-N-phenyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-äthyl-N'-phenyl-harnstoff**  $C_9H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 93°; ziemlich löslich in Äther und Benzol (F., P., A., *G.* **31** II, 347).

**N-Anilinoformyl-N-phenyl-hydroxylamin, N-Oxy-N,N'-diphenyl-harnstoff**  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in Benzollösung (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] **56**, 84). — Nadeln (aus Petroläther oder Methylalkohol). F: 125°. Wird in alkoh. Lösung durch Eisenchlorid rot gefärbt. — Liefert mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung N-Anilinoformyl-O-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 10); beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Benzollösung erhält man dagegen O-Anilinoformyl-N-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 10).

**N-Cyan-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_7H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CN$ . B. Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Bromcyan in absol. Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (WIELAND, *B.* **37**, 1540). — Weiße Schuppen. F: 60° (Zers.). Sehr unbeständig. Löslich in kalten Alkalien. —  $C_7H_6ON_2 + 2 HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 158°.

**N-Oxy-N,N',N''-triphenyl-guanidin**  $C_{19}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) in Benzol mit N-Phenyl-hydroxylamin (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 535). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert in alkoh. Lösung bei der Reduktion mit aktiviertem Aluminium N,N',N''-Triphenyl-guanidin (Bd. XII, S. 451).

**N,N'-Dioxy-N,N'-diphenyl-guanidin**  $C_{13}H_{12}O_2N_3 = [C_6H_5 \cdot N(OH)]_2C:NH$ . B. Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Bromcyan in Äther (WIELAND, *B.* **37**, 1539). — Fast farblose Nadeln. Schmilzt bei 135° unter heftiger Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig mit roter Farbe, ziemlich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und wäßr. Säuren; die Salze werden durch Wasser zersetzt. Löst sich in alkoh. Kali unter teilweiser Zersetzung in Nitrosobenzol, Nitrobenzol und harzartigen Substanzen. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure N,N'-Diphenyl-guanidin (Bd. XII, S. 369). — Hydrobromid. Nadeln.

**N-Methylaminothioformyl-N-phenyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-methyl-N'-phenyl-thioharnstoff**  $C_8H_{11}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) und N-Phenyl-hydroxylamin (BECKMANN, *J. pr.* [2] **56**, 91). — F: 146°. Unlöslich in Petroläther.

**N-Allylaminothioformyl-N-phenyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-allyl-N'-phenyl-thioharnstoff**  $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) und N-Phenyl-hydroxylamin in Äther (BECKMANN, *J. pr.* [2] **56**, 90). — Nadeln (aus Benzol). F: 98°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung grün. — Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali wird N-Allyl-N'-phenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 350) erhalten.

**N-Anilinothioformyl-N-phenyl-hydroxylamin, N-Oxy-N,N'-diphenyl-thioharnstoff**  $C_{13}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) in Äther (BECKMANN, *J. pr.* [2] **56**, 89). — Blätter. F: 111°. — Wird durch Kochen mit Alkohol in N,N'-Diphenyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 394), durch Kochen mit Kalilauge in N,N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352) verwandelt.

**O-Methyl-N-anilinoformyl-N-phenyl-hydroxylamin, N-Methoxy-N,N'-diphenyl-harnstoff**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Stehen der methylalkoholischen Lösung von N-Oxy-N,N'-diphenyl-harnstoff mit Methyljodid und Natriummethylat (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] **56**, 85). — Krystalle (aus Äther). F: 74°.

**N-Anilinoformyl-O-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin**, **N-Benzoyloxy-N,N'-diphenyl-harnstoff**  $C_{20}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Oxy-N,N'-diphenyl-harnstoff (S. 9) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (*B.*, *SCH.*, *J. pr.* [2] 56, 85). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F*: 100°. — Wird durch alkoh. Natronlauge in den N-Oxy-N,N'-diphenyl-harnstoff und Benzoesäure zerlegt.

**O-Anilinoformyl-N-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_{20}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Kochen des N-Oxy-N,N'-diphenyl-harnstoffs (S. 9) mit Benzoylchlorid in Benzollösung (*B.*, *SCH.*, *J. pr.* [2] 56, 86). Aus Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) und N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin (S. 8) (*B.*, *SCH.*). — Krystalle (aus Äther durch Petroläther). *F*: 127°.

**O,N-Dianisoyl-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_{22}H_{18}O_3N = C_6H_5 \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Nitrobenzol im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 14 II, 383; *B.* 38, 3823; *G.* 36 II, 199). — Prismen (aus Methylalkohol). *F*: 150°.

**N-Phenyl-phthalaldehydsäureisoxim**  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  s. Syst. No. 4307.

**N-Phenyl-opiansäureisoxim**  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$  und **N-Phenyl-bromopiansäureisoxim**  $C_{16}H_{14}O_3NBr = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6HBr(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} CH \cdot C_6HBr(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$  s. Syst. No. 4329.

**N-Benzolsulfonyl-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 8 g Benzolsulfonsäurechlorid in die Lösung von 10 g N-Phenyl-hydroxylamin in 35 cem absol. Alkohol unter Kühlung; man fällt nach einiger Zeit durch 100 cem Wasser (PILORY, *B.* 29, 1564). — Tafeln (aus 1 Tl. Benzol + 3 Tln. Ligroin). *F*: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Zerfällt mit Alkalien schon in der Kälte in Benzolsulfinsäure und Nitrosobenzol.

**N-p-Toluolsulfonyl-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) und p-Toluolsulfinsäure (Bd. XI, S. 9) in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (BAMBERGER, RISING, *B.* 34, 228, 238; vgl. *BA.*, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* 32, 215). Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen von p-Toluolsulfinsäure und N-Phenyl-hydroxylamin in alkoh. Lösung im Druckkolben auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55, 302; *BA.*, *RI.*, *B.* 34, 241, 250). Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid (Bd. XI, S. 103) und N-Phenyl-hydroxylamin in Alkohol (*BA.*, *RI.*, *B.* 34, 241, 253). — Schneeweiße Blättchen (aus wasserhaltigem Alkohol). *F*: 142° (*BR.*), 143—143,5° (*BA.*, *BÜ.*, *S.*). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Ligroin; löslich in Soda (*BA.*, *RI.*, *B.* 34, 239). — Spaltet sich mit Alkali in Nitrosobenzol und p-Toluolsulfinsäure (*BR.*).

**N-Nitroso-N-phenyl-hydroxylamin**  $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot NO$  s. Phenylnitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219.

#### *Substitutionsprodukte des Phenylhydroxylamins.*

**N-[4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin**  $C_6H_5ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Salzsäure auf Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230), neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* 32, 217). Bei der Reduktion von p-Chlor-nitrobenzol in siedendem Alkohol mit Salmiak und Zinkstaub (*BA.*, BAUDISCH, *B.* 42, 3581). Bei der Reduktion von p-Chlor-nitrobenzol mit Zinkamalgam und Aluminiumsulfat in wäbrig-alkoholischer Lösung (*BA.*, KNECHT, *B.* 29, 864). Durch elektrolytische Reduktion einer Lösung von 25 g p-Chlor-nitrobenzol in 200 cem Alkohol, die mit einer Lösung von 20 g Natriumacetat und 10 cem Eisessig in 100 cem Wasser vermischt ist, als Kathodenflüssigkeit und verd. Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit bei 20—25°, 6—8 Volt und 6—10 Ampere; zuletzt wird mit  $MgO$  neutralisiert und der Alkohol im Vakuum rasch abdestilliert (BRAND, *B.* 38, 3078). — Blättchen. *F*: 87,5° (*BA.*, *KN.*), 87—88° (*BR.*). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Petroläther, ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser (*BA.*, *BAU.*). — Einw. von Schwefelsäure: *BA.*, *B.* 33, 3600; 34, 61. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung 4,4'-Dichlor-azobenzol

(BUSCH, HOBEIN, *B.* 40, 2102). — Mononatriumverbindung  $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{ONCl}$ . *B.* Aus N-[4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin und Natrium in Äther (BA., DEWAS, *B.* 33, 272).

**N,N'-Methylen-bis-[N-(4-chlor-phenyl)-hydroxylamin], Bis-[N-(4-chlor-phenyl)-hydroxylamino]-methan**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ . *B.* Aus N-[4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin und Formaldehyd (BAMBERGER, *B.* 33, 951). — Nadeln. Schmilzt bei  $103^\circ$ , nach dem Wiedererstarren erst gegen  $140^\circ$  unter lebhafter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther. — Durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht 4,4'-Dichlor-azoxybenzol (Syst. No. 2207).

**N,N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-glyoxaldiisoxim**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{:O})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  bezw.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}\langle\text{O}\rangle\text{CH}\cdot\text{HC}\langle\text{O}\rangle\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  s. Syst. No. 4620.

**N-Oxy-N,N'-bis-[4-chlor-phenyl]-formamidin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Das Kupfersalz entsteht in geringer Ausbeute beim Schütteln von N,N'-Methylen-bis-[N-(4-chlor-phenyl)-hydroxylamin] in absol. Alkohol mit wasserfreiem Kupfersulfat und Natriumacetat (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* 35, 1878). — Kupfersalz. Kupferbraune Nadeln (aus Xylol). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht N,N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 615).

**N-Nitroso-N-[4-chlor-phenyl]-hydroxylamin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{NO}$  s. 4-Chlor-phenylnitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219.

**N-[3-Brom-phenyl]-hydroxylamin**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{ONBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . *B.* Bei der Reduktion von m-Brom-nitrobenzol (Bd. V, S. 248) mit Zinkamalgam und Aluminiumsulfat in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Erwärmen (BAMBERGER, KNECHT, *B.* 29, 864). — Blättchen. F:  $66^\circ$  (B., K.). — Einw. von Schwefelsäure: *B.*, *B.* 33, 3600.

**N-[4-Brom-phenyl]-hydroxylamin**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{ONBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . *B.* Entsteht neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt  $201\text{--}202^\circ$  bei der Reduktion von p-Brom-nitrobenzol (Bd. V, S. 248) mit Zinkstaub (BAMBERGER, *B.* 28, 1221). — *Darst.* Bei der Reduktion von p-Brom-nitrobenzol mit Zinkamalgam und Aluminiumsulfat in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Erwärmen (B., KNECHT, *B.* 29, 864). — Blätter. F:  $91\text{--}92^\circ$  (B., *B.* 28, 1221),  $89^\circ$  (B., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin (B., *B.* 28, 1221). — Einw. von Schwefelsäure: *B.*, *B.* 33, 3600; 34, 61.

**N,N'-Methylen-bis-[N-(4-brom-phenyl)-hydroxylamin], Bis-[N-(4-brom-phenyl)-hydroxylamino]-methan**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ . *B.* Bei der Einw. von Formaldehyd auf eine eiskalte alkoholische Lösung von N-[4-Brom-phenyl]-hydroxylamin (BAMBERGER, *B.* 33, 952). — Nadeln. F: ca.  $95^\circ$ . Die alkoh. Lösung wird von Eisenchlorid violett, von Kupferacetat dunkelgrün gefärbt.

**N,N'-Bis-[4-brom-phenyl]-glyoxaldiisoxim**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{:O})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  bezw.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{N}\langle\text{O}\rangle\text{CH}\cdot\text{HC}\langle\text{O}\rangle\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  s. Syst. No. 4620.

**N-Nitroso-N-[4-brom-phenyl]-hydroxylamin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{NO}$  s. 4-Brom-phenylnitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219.

**N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-hydroxylamin**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONBr}_3 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . *B.* Man trägt 10 g 2.4.6-Tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 251) in die Lösung von 2,5 g Calciumchlorid in 40 ccm Wasser und 200 ccm 95%igem Alkohol ein, fügt 10 g Zinkstaub hinzu und kocht 35 Minuten (v. PECHMANN, NOLD, *B.* 31, 562). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F:  $132^\circ$  (Zers.). — Beim Kochen mit FEHLINGScher Lösung entsteht eine fast schwarze Flüssigkeit, mit alkoh. Kalilauge eine rote Lösung. Formaldehyd oder Phenylhydrazin reduzieren zu 2.4.6-Tribrom-anilin.

**N,N'-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-glyoxaldiisoxim**  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_6 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{:O})\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$  bezw.  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{N}\langle\text{O}\rangle\text{CH}\cdot\text{HC}\langle\text{O}\rangle\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$  s. Syst. No. 4620.

**N-Phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Durch Auflösen von Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in konz. Schwefelsäure bei  $0^\circ$

<sup>1)</sup> Vgl. BAMBERGER, *A.* 420 [1920], 144, 145.

(BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1513). — Messinggelbe Blättchen. Schmilzt bei 147° bis 152° unter Aufbrausen (Ba., Bü., S.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Benzol, Äther, Ligroin und Wasser; in Alkalien mit tieferer Farbe löslich (Ba., Bü., S.). Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung dunkelgrünbraun (Ba., Bü., S.). — Wird von Zinkstaub und Wasser zu 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) reduziert, von schwefliger Säure in 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(x) (s. u.) und 4-Amino-diphenylamin übergeführt (Ba., Bü., S.). Reagiert mit Stickoxyd oder mit salpetriger Säure unter Bildung von p-Anilino-benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2203) (Ba., Bü., S.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Natronlauge wird Nitrosobenzol zurückgebildet (WIELAND, GAMBARJAN, *B.* **39**, 3040). Durch Einw. von Dimethylsulfat in 1,5%iger Natronlauge entsteht die Verbindung  $C_{13}H_{12}O_2N_2$  (s. u.) (W., G.). Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid und Natronlauge entstehen orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 136° (Ba., Bü., S.). — Silbersalz. Rotbraun. Schwärzt sich am Licht; unlöslich (Ba., Bü., S.).

4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(x)  $C_{13}H_{12}O_3N_2S = C_{12}H_{11}N_2(SO_3H)$ . *B.* Durch Einw. von schwefliger Säure auf N-Phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin, neben 4-Amino-diphenylamin (Ba., Bü., S., *B.* **31**, 1514). — Gibt bei der Destillation mit Ammoniumchlorid 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76).

Eine 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(x) siehe auch Bd. XIII, S. 78.

Verbindung  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N(O) \cdot C_6H_5$  bezw.

$CH_3 \cdot O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot \text{N} \cdot C_6H_5(?)$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin und Dimethylsulfat in 1,5%iger Natronlauge (WIELAND, GAMBARJAN, *B.* **39**, 3040). — Orangerote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 137—138°. Leicht löslich außer in Petroläther. Löst sich in wäBr. Salzsäure. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure Nitrosobenzol. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Schwefelwasserstoff entsteht 4-Amino-diphenylamin.

N-[2-Brom-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin  $C_{12}H_9O_2N_2Br = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Durch Auflösen von p-Brom-nitrosobenzol (Bd. V, S. 232) in kalter konzentrierter Schwefelsäure, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1521). — Gelblichgrünes Pulver. F: 154° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Toluol und Ligroin; in Alkalien mit roter Farbe löslich.

O-Acetyl-N-phenyl-N-[2-nitroso-phenyl]-hydroxylamin  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . Dunkelgelbe Kryställchen, die — je nach Art des Erhitzens — bei 146—157° schmelzen; sehr leicht verseifbar (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1515).

N-[2-Brom-phenyl]-N-[3-brom-4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin  $C_{12}H_8O_2N_2Br_2 = ON \cdot C_6H_3Br \cdot N(OH) \cdot C_6H_3Br$ . *B.* Durch Auflösen von o-Brom-nitrosobenzol (Bd. V, S. 232) in kalter konzentrierter Schwefelsäure (B., B., S., *B.* **31**, 1519). — Goldgelbe Nadeln. Schmilzt unter Aufschäumen bei 118—123°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwieriger in Ligroin und kaltem Wasser; Alkalien und konz. Schwefelsäure lösen mit tieferer Farbe. Eisenchlorid bräunt die alkoh. Lösung. — Liefert bei der Reduktion 3,2'-Dibrom-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 119).

O-Acetyl-N-[2-brom-phenyl]-N-[3-brom-4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin  $C_{14}H_9O_3N_2Br_2 = ON \cdot C_6H_3Br \cdot N(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_3Br$ . Granatroter Prismen mit violetter Oberflächenschimmer. Schmilzt bei 144—145° unter Aufschäumen; sehr leicht löslich in Benzol, etwas schwieriger in Eisessig und Alkohol (B., B., S., *B.* **31**, 1519).

N-[3-Nitro-phenyl]-hydroxylamin  $C_6H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Bei der Reduktion von 1,3-Dinitro-benzol (Bd. V, S. 258) in Alkohol + Essigester mit alkoh. Schwefelammonium neben 3-Nitro-anilin (BRAND, *J. pr.* [2] **74**, 464). Bei der elektrolytischen Reduktion einer heißen Lösung von 25 g 1,3-Dinitro-benzol und 20 g Natriumacetat in 250 ccm Alkohol, 10 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser an einer Nickel- oder Silberkathode (B., *B.* **38**, 4010). — Gelbe Krystalle (aus heißem Benzol). F: 118—119°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol (B., *B.* **38**, 4010). — Reduziert Silbernitrat und FEHLINGSche Lösung sofort (B., *B.* **38**, 4011). Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid 3-Nitroso-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 257) (B., *B.* **38**, 4011). Wird beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure in 2-Nitro-4-amino-phenol (Bd. XIII, S. 520) umgelagert (B., *B.* **38**, 4012). Bei der Einw. von Natronlauge entsteht 3,3'-Dinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) neben anderen Produkten (B., *J. pr.* [2] **74**, 456 Anm. 2).

N-[5-Chlor-3-nitro-phenyl]-hydroxylamin  $C_6H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 264) in Alkohol mit Schwefel-

wasserstoff in Gegenwart von Ammoniak (COHEN, McCANDLISH, *Soc.* **87**, 1264). — Gelbe Krystalle (aus Salzsäure). F: 129—130°.

**N-Phenyl-N-[2,4-dinitro-phenyl]-hydroxylamin**  $C_{12}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Kochen von 4-Brom-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266) mit N-Phenyl-hydroxylamin in Alkohol, neben 2,4-Dinitro-diphenylamin und Anilin (WIELAND, GAMBARJAN, *B.* **39**, 3041). — Orangefarbene Nadeln (aus wenig Benzol). F: 114—115° (Zers.). Fast unlöslich in Petroläther und Wasser, sonst leicht löslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhält man 2,4-Diaminodiphenylamin.

**N-[3,5-Dinitro-phenyl]-hydroxylamin**  $C_6H_5O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus 1,3,5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) in alkoh. Suspension durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart einer Spur Ammoniak (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 29), neben 3,5-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 759) (Co., McCANDLISH, *Soc.* **87**, 1264). — Gelbe Nadeln (aus Salzsäure oder Benzol). F: 135—137° (Co., McCANDLISH). — Reduziert alkoh. Silbernitratlösung (Co., D.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 3,5-Dinitro-anilin (Co., D.).

**N-[2,4,6-Trinitro-phenyl]-hydroxylamin**  $C_6H_4O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot OH$ . Als solches haben NIETZKI, DIETSCHY, *B.* **34**, 57, die aus Pikrylchlorid und salzsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol entstehende Verbindung angesprochen. Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigte BORSCHKE, *B.* **56**, 1939, daß die Verbindung von NIETZKI, DIETSCHY mit 2,4,6-Trinitro-anilin (Bd. XII, S. 763) identisch ist.

*Derivat des Schwefelanalogs des Phenylhydroxylamins.*

**S-Trichlormethyl-N-phenyl-thiohydroxylamin**  $C_7H_5NCl_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot S \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Anilin in eine äther. Lösung von Perchlormethylmercaptan  $CCl_3 \cdot SCl$  (Bd. III, S. 135) (RATHKE, *A.* **167**, 211). — Stark und unangenehm riechendes Öl. Sehr unbeständig.

Verbindung  $C_7H_5NCl_3S$  oder  $C_{14}H_{10}N_2Cl_4S_2$ . *B.* Beim Versetzen der konzentriert-ätherischen Lösung von S-Trichlormethyl-N-phenyl-thiohydroxylamin mit alkoh. Kali oder Ammoniak (R., *B.* **19**, 395). — Prismen (aus Äther). F: 140°.

## 2. Hydroxylamine $C_7H_9ON$ .

1. **2-Hydroxylamino-1-methyl-benzol, 2-Hydroxylamino-toluol, N-o-Tolyl-hydroxylamin,  $\beta$ -o-Tolyl-hydroxylamin**, gewöhnlich schlechthin **o-Tolylhydroxylamin** genannt  $C_7H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus o-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318) in 60%igem Alkohol durch Reduktion mit Zinkstaub unter Zusatz von wenig Calciumchlorid und von soviel Äther, daß der Siedepunkt des Reaktionsgemenges auf 65° herabgesetzt wird (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 293). Bei der Reduktion von o-Nitro-toluol in wäbr. Alkohol mit Zinkstaub bei Gegenwart von Salmiak (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 278). Durch elektrolytische Reduktion von o-Nitro-toluol, gelöst in verd. Essigsäure (HABER, *Z. El. Ch.* **5**, 78). Durch Oxydation von o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1677). — Weiße Nadeln (aus Benzol + kaltem Äther). F: 44° (Ba., R., *A.* **316**, 279). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (BAMBERGER, *B.* **28**, 248). — Bei der Oxydation mit Eisenchloridlösung oder Dichromat-Schwefelsäure entsteht o-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 317) (Ba., *B.* **28**, 248; Ba., R., *A.* **316**, 279). Durch Behandeln mit schwefliger Säure entsteht in geringer Menge 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 723) (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 293). Über die Einw. von Schwefelsäure vgl. BAMBERGER, *B.* **33**, 3600; **34**, 61. Liefert mit o-Nitroso-toluol in alkoh. Lösung o,o'-Azoxytoluol (Syst. No. 2207) (Ba., R., *A.* **316**, 257). Beim Vermischen mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) in Benzollösung entsteht phenylsulfamidaures o-Toluidin (Bd. XII, S. 783) und o,o'-Azoxytoluol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 990). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 2240) (Ba., T., *B.* **32**, 1677; Ba., R., *A.* **316**, 270, 273).

**N,N'-Methylen-bis-[N-o-tolyl-hydroxylamin], Bis-[N-o-tolyl-hydroxylamino]-methan**  $C_{15}H_{15}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH)]_2CH_2$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38** [1916], 1861, 1864.

2,5 g o-Tolylhydroxylamin in 15 ccm Alkohol mit 2,5 g Formaldehyd (in Form 40%iger Lösung) (BAMBERGER, DESTRAZ, B. 35, 1882). — Weißes lichtempfindliches Krystallmehl (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 116–116,5° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Petroläther.

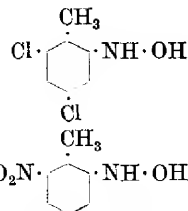
**N-o-Tolyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bezw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4194.

**N.N'-Di-o-tolyl-glyoxaldiisoxim**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH:CH:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bezw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH:HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4620.

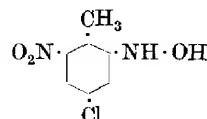
**N-o-Tolyl-isosalicyldaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  bezw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  s. Syst. No. 4221.

**N-o-Tolyl-isoanisaldoxim**  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bezw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4221.

**4,6-Dichlor-2-hydroxylamino-toluol, N-[3,5-Dichlor-2-methyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_7H_7ONCl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4,6-Dichlor-2-nitro-toluol durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart einer Spur Ammoniak in Alkohol (COHEN, Mc CANDLISH, Soc. 87, 1266). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°.



**6-Nitro-2-hydroxylamino-toluol, N-[3-Nitro-2-methyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_7H_7O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der elektrolytischen Reduktion von 2,6-Dinitro-toluol in schwach essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (BRAND, ZÖLLER, B. 40, 3330). — Gelbe Krystalle (aus heißem Benzol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser, Benzol, Petroläther. — Wird bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt fest unter Bildung von 3,3'-Dinitro-2,2'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2094). Gibt bei der Oxydation mit Jod oder Eisenchlorid 6-Nitroso-2-nitro-toluol. Reduziert FEHLINGSche Lösung und Silbernitrat unter Bildung von Nitrosonitrotoluol. Gibt mit Natronlauge neben anderen Produkten 3,3'-Dinitro-2,2'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2207). Liefert mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade 5-Chlor-6-nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 850), mit 60%iger Schwefelsäure 2-Nitro-6-amino-3-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 595).



**4-Chlor-6-nitro-2-hydroxylamino-toluol, N-[5-Chlor-3-nitro-2-methyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_7H_7O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Chlor-2,6-dinitro-toluol mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart einer Spur Ammoniak in Alkohol (COHEN, Mc CANDLISH, Soc. 87, 1266). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 121–122°.

**S-Trichlormethyl-N-o-tolyl-thiohydroxylamin**  $C_8H_9NCl_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot S \cdot CCl_3$ . B. Aus Perchlormethylmercaptan  $CCl_3 \cdot SCl$  (Bd. III, S. 135) und o-Toluidin (RATHEKE, B. 19, 396). — Flüssig. Versetzt man die äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali, so entsteht eine Verbindung  $C_8H_7NCl_2S$  oder  $C_{16}H_{14}N_2Cl_4S_2$ , die sich bei 134° bräunt und dann unter Zersetzung schmilzt.

**2. 3-Hydroxylamino-1-methyl-benzol, 3-Hydroxylamino-toluol, N-m-Tolyl-hydroxylamin, β-m-Tolyl-hydroxylamin**, gewöhnlich schlechthin **m-Tolylhydroxylamin** genannt  $C_7H_7ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ . B. Aus m-Nitro-toluol (Bd. V, S. 321) durch Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak in alkoholisch-wässriger Lösung (BAMBERGER, RISING, A. 316, 283). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 68,5° (B., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, ziemlich in heißem Wasser, schwer in Ligroin (B., B. 28, 248). — Oxydiert sich in wäbr. Lösung an der Luft rasch zu m.m'-Azoxytoluol (Syst. No. 2207) (B., B. 28, 248). Liefert bei der Oxydation mit wäbr. Eisenchloridlösung m-Nitroso-toluol (B., B. 28, 248; B., RISING, A. 316, 284). Bei der Einw. von unterhalb 0° gesättigter Salzsäure entstehen: 2-, 4- und 6-Chlor-3-amino-toluol, m.m'-Azoxytoluol, 5-Amino-2-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 576) und wahrscheinlich m-Toluidin (B., B. 35, 3697). Über die Einw. von Schwefelsäure vgl. B., B. 33, 3600; 34, 61. m-Tolylhydroxylamin liefert mit m-Nitroso-toluol in alkoh. Lösung m.m'-Azoxytoluol (Syst. No. 2207) (B., R., A. 316, 257). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 2240) (B., R., A. 316, 270, 273).

Verbindung  $C_{20}H_{20}O_2N_2$ <sup>1)</sup>. B. Beim Stehenlassen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Tolylhydroxylamin in 3 Mol.-Gew. Aceton (BECKMANN, SCHEIBER, A. 355, 244; vgl. SCHEIBER, WOLF, A. 357, 30). — Weiße Krystalle. F: 144,5° (Zers.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind wenig haltbar.

<sup>1)</sup> Vgl. die Anmerkung auf S. 6.

**N,N'-Methylen-bis-[N-m-tolyl-hydroxylamin], Bis-[N-m-tolyl-hydroxylamino]-methan**  $C_{15}H_{15}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH)]_2CH_2$ . *B.* Aus m-Tolylhydroxylamin und Formaldehyd in der Kälte (BAMBERGER, *B.* **33**, 951). Aus m-Tolylhydroxylamin und Diazomethan (Syst. No. 3461) (B., TSCHIRNER, *B.* **33**, 958). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). *F*: 118°; ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, schwer in Petroläther und Ligroin (B., *B.* **33**, 951).

**N-m-Tolyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bezw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \langle \bigcirc \rangle CH \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4194.

**N-m-Tolyl-isoonisaldoxim**  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bezw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \langle \bigcirc \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4221.

**N-Nitroso-N-m-tolyl-hydroxylamin**  $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot NO$ , s. m-Tolyl-nitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219.

**N-o-Tolyl-N-[4-nitroso-3-methyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_{21}H_{19}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Auflösen von o-Nitroso-toluol in kalter konzentrierter Schwefelsäure  $ON \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot N(OH) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$  (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1517). — Hellgelbe Nadeln mit 1  $H_2O$ . Schmilzt bei 110–115°; zersetzt sich bei ca. 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser. In Alkalien mit tieferer Farbe löslich. — Wird von Zinkstaub und Wasser zu 4'-Amino-2,3'-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 145) reduziert.

**O-Benzoyl-N-o-tolyl-N-[4-nitroso-3-methyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_{21}H_{19}O_3N_2 = ON \cdot C_6H_3(\text{CH}_3) \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_3(\text{CH}_3)$ . *B.* Beim Erhitzen von N-o-Tolyl-N-[4-nitroso-3-methyl-phenyl]-hydroxylamin mit Benzoesäure-anhydrid (SAND, Dissertation [Zürich 1898], S. 32). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt bei 181–182° unter Aufschäumen; leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, kaltem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser; sehr leicht verseifbar (S.; BAMBERGER, BÜSDORF, S., *B.* **31**, 1518).

**3. 4-Hydroxylamino-1-methyl-benzol, 4-Hydroxylamino-toluol, N-p-Tolyl-hydroxylamin, β-p-Tolyl-hydroxylamin**, gewöhnlich schlechthin **p-Tolylhydroxylamin** genannt  $C_7H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Beim Behandeln der heißen, wäbrig-alkoholischen, Chlorcalcium enthaltenden Lösung von p-Nitro-toluol mit Zinkstaub (LUMIERE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] **11**, 1040; BAMBERGER, *B.* **28**, 1221; WOHL, D. R. P. 84138; *Fröll.* **4**, 45). Bei der Reduktion von p-Nitro-toluol in wäbr. Ammoniumsalzlösung mit Zinkstaub (KALLE & Co., D. R. P. 89978; *Fröll.* **4**, 47; BA., RISING, A. **316**, 280). Man sättigt eine Lösung von 10 g p-Nitro-toluol in 120 ccm Alkohol unter Eiskühlung mit Ammoniak, leitet dann Schwefelwasserstoff ein, bis ein dicker Brei von Ammoniumhydrosulfid entsteht, und läßt einen Tag stehen (WILLSTÄTER, KUBLI, *B.* **41**, 1937). Bei der Oxydation von p-Toluidin mit Sulfomonopersäure (BA., TSCHIRNER, *B.* **32**, 1677). — Blättchen (aus Benzol). *F*: 92–93° (L., SEY.), 93,5–94° (BA., *B.* **28**, 245), 94° (WOHL). 100 Tle. Wasser lösen in der Kälte etwa 1 Tl., in der Wärme etwa 5 Tle., fast unlöslich in kaltem Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol (L., SEY.), leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol (BA., *B.* **28**, 245). Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 190; *C.* **1902** II, 1379. — Zersetzt sich bei 115–120° unter Bildung von p,p'-Azoxytoluol (Syst. No. 2207) (L., SEY.). Dieses entsteht auch neben geringen Mengen anderer Produkte bei der Einw. der Luft auf eine wäbr. Lösung von p-Tolylhydroxylamin (BA., *B.* **33**, 115). p-Tolylhydroxylamin läßt sich mit Eisenchloridlösung oder Dichromat-Schwefelsäure zu p-Nitroso-toluol oxydieren (BA., *B.* **28**, 247; BA., R., A. **316**, 282). Bei der Einw. von schwefliger Säure auf p-Tolylhydroxylamin in 60%iger alkoh. Lösung unter Abkühlung entsteht 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 723) (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 291). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht neben geringen Mengen von p-Toluidin, p,p'-Azoxytoluol, p-Kresol und Aminokresol unter Ammoniakentwicklung als Hauptprodukt Hydrotoluochinon (Bd. VI, S. 874) (BA., *B.* **28**, 246). Zur Einw. von Schwefelsäure auf p-Tolylhydroxylamin vgl. auch BA., *B.* **33**, 3622; **34**, 61. p-Tolylhydroxylamin liefert in alkoh. Lösung mit p-Nitroso-toluol p,p'-Azoxytoluol (BA., R., A. **316**, 257). Beim Vermischen mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578), gelöst in Benzol, entstehen phenylsulfamidsaures p-Toluidin und o,p'-Azotoluol (Syst. No. 2096) (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 988). p-Tolylhydroxylamin liefert mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 2240) (BA., T., *B.* **32**, 1677; BA., R., A. **316**, 270, 274).

Verbindung  $C_{20}H_{19}O_2N_2$  <sup>1)</sup>. *B.* Beim Stehen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Tolylhydroxylamin in 3 Mol.-Gew. Aceton (BECKMANN, SCHEIBER, A. **355**, 243; vgl. SCHEIBER, WOLF, A. **357**, 30). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). *F*: 157°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind wenig haltbar.

<sup>1)</sup> Vgl. die Anmerkung auf S. 6.



Verbindung  $(C_6H_{10}ON)_x$ . *B.* Aus der Verbindung  $C_{20}H_{26}O_2N_2$  (S. 15) und Hydroxylamin in Alkohol (SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 30). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 112°.

Verbindung  $C_{15}H_{21}O_2N$  vom Schmelzpunkt 132°. *B.* Aus Diacetyl und *p*-Tolylhydroxylamin bei 0° (SCH., W., *A.* 357, 45). — Weißes Krystallpulver (aus Ligroin). *F.*: 132°. Wird von Säuren in die Komponenten gespalten.

Verbindung  $C_{15}H_{21}O_2N$  vom Schmelzpunkt 106°. *B.* Aus Diacetyl und *p*-Tolylhydroxylamin bei Zimmertemperatur (SCH., W., *A.* 357, 45). — Weiße Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 106°. Wird von verd. Salzsäure in die Komponenten gespalten.

Verbindung  $C_{13}H_{15}O_2N$ . *B.* Aus Acetessigester und *p*-Tolylhydroxylamin (SCH., W., *A.* 357, 36). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 172°. — Wird von Eisessig auch in der Hitze nicht verändert.

Verbindung  $C_{13}H_{14}O_2NBr$ . *B.* Aus der Verbindung  $C_{13}H_{15}O_2N$  in Alkohol mit Brom (SCH., W., *A.* 357, 37). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 190°.

**N,N'-Methylen-bis-[N-p-tolyl-hydroxylamin]**, Bis-[N-p-tolyl-hydroxylamino]-methan  $C_{15}H_{18}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH)]_2CH_2$ . *B.* Aus *p*-Tolylhydroxylamin in Alkohol und wäßriger Formaldehydlösung in der Kälte (BAMBERGER, *B.* 33, 950). Aus *p*-Tolylhydroxylamin und Diazomethan in Äther (B., TSCHIBNER, *B.* 33, 958). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). *F.*: 103° (*B.*). Schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (*B.*).

**N-p-Tolyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \diagdown O \diagup CH \cdot C_6H_5$  und in Benzalrest substituierte Derivate s. Syst. No. 4194.

**N,N'-Di-p-tolyl-glyoxaldiisoxim**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(O) : CH : CH : N(O) : C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \diagdown O \diagup CH : HC \diagdown O \diagup N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4620.

**N-p-Tolyl-isosalicyldaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \diagdown O \diagup CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  s. Syst. No. 4221.

**N-p-Tolyl-isoanisaldoxim**  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \diagdown O \diagup CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4221.

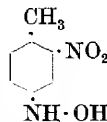
**N'-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolyl-formamidin**  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) : CH : N \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Aus Isoformanilid-O-methyläther (Bd. XII, S. 235) und *p*-Tolylhydroxylamin in warmem Alkohol (LEY, *B.* 35, 1453). —  $Cu(C_{14}H_{13}ON_2)_2$ . *F.*: ca. 248°.

**N-Oxy-N,N'-di-p-tolyl-formamidin**  $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) : CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Bei achttägigem Schütteln von 14 g N,N'-Methylen-bis-[N-p-tolyl-hydroxylamin] in 300 ccm Alkohol mit 130 g wasserfreiem Kupfersulfat und 15 g Natriumacetat (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* 35, 1877). —  $Cu(C_{15}H_{15}ON_2)_2$ . Prismatische Krystalle (aus Xylol). *F.*: 263,5°. Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid N,N'-Di-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941). —  $C_{15}H_{16}ON_2 + HCl$ . Nadeln. *F.*: 198—199°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol.

**N'-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin**  $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) : C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus *p*-Tolylhydroxylamin und N-Phenyl-benzimidchlorid (Bd. XII, S. 272) in Äther (LEY, HOLZWEISSIG, *B.* 36, 20). — Grüngelbe Nadeln. *F.*: ca. 175°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther und Essigester. — Bei der Reduktion mit  $SO_2$  entsteht N-Phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin (Bd. XII, S. 926). —  $Cu(C_{20}H_{17}ON_2)_2$ . Kupferrote Krystalle. —  $C_{20}H_{18}ON_2 + HCl$ . Nadeln. *F.*: 185°. Leitfähigkeit: L., H.

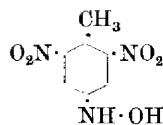
**N-Nitroso-N-p-tolyl-hydroxylamin**  $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot NO$  s. *p*-Tolyl-nitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219.

**2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol**, **N-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_7H_8O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrolitischen Reduktion von 2,4-Dinitro-toluol in schwach essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (BRAND, ZÖLLER, *B.* 40, 3333). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). *F.*: 99°. — Liefert bei der Oxydation mit Jod oder Eisenchlorid in Gegenwart von Natriumacetat 4-Nitroso-2-nitro-toluol. Mit 60%iger Schwefelsäure werden als Hauptprodukte 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) und 3,3'-Dinitro-4,4'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2207) erhalten. Gibt mit der berechneten Menge Natriumhydrosulfid 2-Nitro-4-amino-toluol. Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade 3,3'-Dinitro-4,4'-dimethyl-azoxybenzol, 3-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol und 5-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1006). Liefert mit der äquimolekularen Menge 4-Nitroso-2-nitro-toluol in Alkohol und Natronlauge 3,3'-Dinitro-4,4'-dimethyl-azoxybenzol.

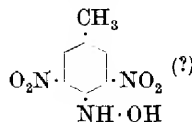


<sup>1)</sup> Vgl. BAMBERGER, *A.* 420 [1920], 144, 145.

**2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol, N-[3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_7H_7O_5N_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. COHEN, MC CANDLESH, *Soc.* **87**, 1265. — *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-toluol in alkoh. Suspension durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart einer Spur Ammoniak (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 27). — Gelbe rhomboederähnliche Krystalle (aus Benzol), Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 143—145°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin (Co., D.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung und alkoh. Silbernitratlösung (Co., D.).



**3.5-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol (?)**, **N-[2.6-Dinitro-4-methyl-phenyl]-hydroxylamin (?)**  $C_7H_7O_5N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 3.5(?) -Dinitro-4-azido-toluol (Bd. V, S. 351) beim Behandeln von 3-Nitro-4-azido-toluol (Bd. V, S. 350) mit Salpetersäure (D: 1,52) (DROST, *A.* **313**, 315). — Wasserklare Krystalle (aus Alkohol). F: 146° (Zers.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung.



**S-Trichlormethyl-N-p-tolyl-thiohydroxylamin**  $C_8H_9NCl_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot S \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Perchlormethylmercaptan  $CCl_3 \cdot SCl$  (Bd. III, S. 135) mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin (RATHKE, *B.* **19**, 396). — Krystalle (aus Petroläther). Sehr zersetzlich. Liefert bei längerem Kochen mit Alkohol salzsaures p-Toluidin,  $CO_2$  und  $H_2S$ . Versetzt man die äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali, so entsteht eine Verbindung  $C_8H_7NCl_2S$  oder  $C_8H_7N_2Cl_2S_2$  [Nadeln (aus Äther + Alkohol); schmilzt bei 138° unter Bräunung; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol].

**4. 1<sup>1</sup>-Hydroxylamino-1-methyl-benzol, ω-Hydroxylamino-toluol, N-Benzyl-hydroxylamin, β-Benzyl-hydroxylamin**  $C_7H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von N-Benzyl-isobenzaldoxim  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4194) mit konz. Salzsäure neben Benzaldehyd (BECKMANN, *B.* **22**, 438, 1532); man erhält die freie Base aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Soda (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 214). Beim Erwärmen von N-Benzyl-isobenzaldoxim mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf ca. 80°, neben Benzaldehyd-phenylhydrazon (MINUNNI, CORSELLI, *G.* **22** II, 162). Beim Erhitzen von O.N-Dibenzylhydroxylamin (S. 21) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130°, neben Benzylchlorid (BEHREND, L., *A.* **257**, 213). Entsteht in guter Ausbeute durch kurzes Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 1 Mol.-Gew. Acetoxim (Bd. I, S. 649) mit der gleichen Menge 75%iger Essigsäure am Rückflußkühler; man dampft bis zur Bildung eines krystalldurchsetzten Sirups ein, nimmt mit Wasser und Äther auf, dampft die wäßr. Schicht auf dem Wasserbad zur Trockne, und wäscht die Krystalle (salzsaures N-Benzylhydroxylamin) mit Äther (NEUBAUER, *A.* **298**, 200).

Nadeln (aus Petroläther). F: 57° (BEHREND, L., *A.* **257**, 214, 235), 56—58° (BECK, *B.* **22**, 516). Ziemlich löslich in Wasser (BEHREND, L.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte (BECK, *B.* **22**, 438). Beim Einleiten von Luft in die wäßr. Suspension von N-Benzylhydroxylamin entstehen Wasserstoffsuperoxyd, Benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 218), Benzaldehyd, Benzoesäure, N-Benzyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194), „Benzaldoximanhydrid“ (S. 18), eine neutrale Verbindung vom Schmelzpunkt 212—213°, Benzal-benzhydrazid (Bd. IX, S. 321), N.N-Dibenzoylhydrazin (Bd. IX, S. 324) u. a. Produkte; Bisnitrosylbenzyl (S. 19) und Bisazoxybenzyl (S. 19) entstehen hierbei nicht (BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* **33**, 3193). N-Benzylhydroxylamin liefert bei der Oxydation mit der einem Atom Sauerstoff (auf ein Mol. des Hydroxylamins) entsprechenden Menge Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung Benzaldoxim, Bisnitrosylbenzyl (S. 19), etwas „Benzaldoximanhydrid“ (S. 18), sowie ein alkaliumlösliches Öl, das Benzoesäurebenzylester, Benzaldehyd und wahrscheinlich Benzonitril enthält (BEHRENS, *A.* **323**, 266, 271; vgl. BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 210). Ähnlich verläuft die Oxydation des N-Benzylhydroxylamins in äther. Lösung mit Quecksilberoxyd (BEHRENS, *A.* **323**, 267). Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf N-Benzylhydroxylamin in saurer Lösung nur sehr langsam ein (BEHRENS, *A.* **323**, 268). N-Benzylhydroxylamin bzw. sein Hydrochlorid liefert beim Einleiten von Chlor in seine stark gekühlte wäßrige Lösung ein chlorhaltiges Produkt, welches beim Umkrystallisieren aus Chloroform Bisnitrosylbenzyl neben Benzaldoxim gibt (KJELLIN, KYLENSTJERNA, *B.* **30**, 1896). Bei der Einw. von Bromwasser auf eine wäßr. Lösung von salzsaurem N-Benzylhydroxylamin entsteht als Hauptprodukt Bisnitrosylbenzyl (Kj., Kv., *B.* **30**, 1897; Kj., *B.* **30**, 1969). Bei der Einw. von Brom auf eine alkal. Lösung von N-Benzylhydroxylamin entstehen Benzaldoxim, Bisnitrosylbenzyl und alkaliumunlösliche ölige Produkte (BEHRENS, *A.* **323**, 268). Bei der Oxydation von N-Benzylhydroxylamin mittels einer absoluten alkoholischen Lösung von Nitrosobenzol entsteht neben anderen Produkten Bisazoxybenzyl (S. 19) (BA., RENAULT, *B.* **30**, 2279). N-Benzylhydroxylamin wird beim Erhitzen mit konzentrierter wäßriger Salzsäure im

geschlossenen Rohr auf 150—160° nicht verändert (BECK., *B.* **22**, 1532), beim Erhitzen auf 210—220° unter starker Verkohlung und Bildung von Ammoniak und Benzoesäure zersetzt; Benzylamin entsteht hierbei nicht (KJELLIN, *B.* **30**, 1894). Salzsäures N-Benzyl-hydroxylamin gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) oder beim Erhitzen mit dieser im geschlossenen Rohr auf 200° jodwasserstoffsäures Benzylamin (Bd. XII, S. 1013) (BECK., *B.* **22**, 1533). Salzsäures N-Benzyl-hydroxylamin gibt mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung bei 0° Benzylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) (BEHREND, KÖ., *A.* **263**, 217). Beim Sättigen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin mit Schwefeldioxyd entsteht Benzylsulfamidsäure (Bd. XII, S. 1071) (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **44**, 514). — N-Benzyl-hydroxylamin wird beim Kochen mit absol. Alkohol und 10%iger alkoh. Salzsäure nicht ätherifiziert (BA., LAGUTT, *B.* **31**, 1504). Gibt beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Soda N,N-Dibenzyl-hydroxylamin (S. 19) (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 216). Einw. von Nitrosobenzol auf N-Benzyl-hydroxylamin s. S. 17. Beim Digerieren von salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin in alkoh. Lösung mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumdicarbonat entsteht N-Benzyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (BECK., *B.* **22**, 438, 1534). Kryoskopischer Nachweis der Reaktion des N-Benzyl-hydroxylamins mit verschiedenen Ketonen: SCHEIBER, *A.* **362**, 54; SCHEL., BRANDT, *A.* **362**, 64. N-Benzyl-hydroxylamin gibt mit Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) die Verbindung  $C_{13}H_{19}O_2N$  (S. 19) (SCHEL., WOLF, *A.* **357**, 28), mit Diacetyl (Bd. I, S. 769) die Verbindung  $C_{11}H_{15}O_3N$  (S. 19) (SCHEL., W., *A.* **357**, 40). Aus N-Benzyl-hydroxylamin und Benzil (Bd. VII, S. 747) entstehen 2,4,5-Triphenyl-oxazol (Benzilam, Syst. No. 4204) (AUWERS, Privatmitteilung) und geringe Mengen N-Benzyl-benzil-monoisoxim (Syst. No. 4282) (AUWERS, DITTRICH, *B.* **22**, 2007, 2009). N-Benzyl-hydroxylamin gibt mit Isoformanilid-O-äthyläther (Bd. XII, S. 236) in alkoh. Lösung N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-formamidin (S. 22) (LEY, KRAFFT, *B.* **40**, 701). Beim Kochen von salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin mit Acetylchlorid entsteht O,N-Diacetyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 22) (BECK., *B.* **26**, 2632). Bei der Einw. von Benzylchlorid auf N-Benzyl-hydroxylamin in Gegenwart wäßr. Alkalilauge entsteht O,N-Dibenzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 24); gibt man zu 2 Mol.-Gew. salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin in Gegenwart von wäßr. Äther Natriumdicarbonat und behandelt dann die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, so erhält man N-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 22) (BECK., *B.* **26**, 2631, 2632). Aus N-Benzyl-hydroxylamin und Benzoesäure-phenylimid-chlorid (Bd. XII, S. 272) in alkoholisch-ätherischer Lösung bildet sich N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin (S. 22) (LEY, *B.* **31**, 243; **34**, 2624). N-Benzyl-hydroxylamin liefert mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in Benzol N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff (S. 24) (BECK., SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] **56**, 75; vgl. BECK., FELLRATH, *A.* **273**, 28). Gibt mit Phenylsenföl je nach den Versuchsbedingungen entweder N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff (S. 24) oder N-Phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 1052) (BECK., *J. pr.* [2] **56**, 88). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) auf 2 Mol.-Gew. N-Benzyl-hydroxylamin in absolut-alkoholischer Lösung entsteht N-Benzolsulfonyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 25) (PILOTY, *B.* **29**, 1566).

$C_7H_9ON + HCl$ . Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (FOCK, *A.* **257**, 213; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **4**, 441). F: 110°; leicht löslich in Alkohol und Wasser (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 214). — Salze der Weinsäure: Neutrales Salz  $2 C_7H_9ON + C_4H_6O_6$ . Nadeln. F: 125—130°; schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 184). — Saures Salz  $C_7H_9ON + C_4H_6O_6$ . Tafeln. Rhombisch (FOCK, *A.* **263**, 185). F: 117°; leicht löslich in Alkohol (BEHREND, K., *A.* **263**, 184). — Mandelsaures Salz. F: 115—118° (BEHREND, K., *A.* **263**, 187). — p-Toluolsulfinsaures Salz  $C_7H_9ON + C_7H_5O_2S$ . Farblose Blättchen (aus Alkohol, durch Äther gefällt). F: 176°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 229).

**O-Benzyl-hydroxylamin,  $\alpha$ -Benzyl-hydroxylamin**  $C_7H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH_2$  und Derivate s. Bd. VI, S. 440.

*Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus N-Benzyl-hydroxylamin.*

Verbindung  $C_{14}H_{21}ON_2$  oder  $(C_{14}H_{21}ON_2)_x$  (?) (sog. Benzaldoximanhydrid). *B.* Beim Einleiten von Luft in die wäßr. Suspension von N-Benzyl-hydroxylamin, neben hauptsächlich entstehendem Benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 218) und anderen Produkten (BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* **33**, 3198). Neben Bisnitrosylbenzyl (S. 19), Benzaldoxim und öligen Verbindungen bei der Oxydation des N-Benzyl-hydroxylamins mittels Chromsäure (BEHRENS, *A.* **323**, 268; vgl. BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 211). — Nadelchen (aus siedendem Eisessig). F: 208° (Zers.) (BA., SZ.), 209—210° (BEHRENS). Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol, leichter in siedendem Xylol und Amylalkohol (BA., SZ.). 100 ccm kalten Xylols lösen 0,83 g (BEHRENS).

Bisnitrosylbenzyl  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N_2O_2$ . Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt; vgl. BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 212. — *B.* Entsteht, neben Benz-anti-aldoxim, wenig sog. Benzaldoximanhydrid (*S.* 18) und anderen Produkten beim Schütteln einer mit Äther überschichteten wäßrigen Lösung von 10 g salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin, der 10 g kristallisierte Soda und 17–18 g Eisessig zugesetzt sind, mit einer wäbr. Lösung von 6,2 g Kaliumdichromat; man filtriert das in der ätherischen Schicht suspendierte Bisnitrosylbenzyl ab und wäscht es mit wenig Äther (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 210; vgl. BEHREND, KÖ., *B.* **23**, 1774; BEHRENS, *A.* **323**, 266). Durch Einleiten von Chlor in die wäßrige, stark gekühlte Lösung des N-Benzyl-hydroxylamins und Zerlegen des zunächst erhaltenen Gemisches von nicht näher beschriebenem N-Chlor-N-Benzyl-hydroxylamin und Bisnitrosylbenzyl durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Chloroform, wobei erstere Verbindung teils in Benzaldoxim, teils in Bisnitrosylbenzyl übergeht (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *B.* **30**, 1897). Beim Eintragen von Bromwasser in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren in eine Lösung von salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin in 50 Tln. Wasser (KJ., KU.; KJ., *B.* **30**, 1969). Bei der Einw. von Quecksilberoxyd auf eine äther. Lösung von N-Benzyl-hydroxylamin neben Benzaldoxim und anderen Produkten (BEHRENS, *A.* **323**, 267). Entsteht neben anderen Produkten auch beim Eintragen von Benzylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) in Eisessig, zweckmäßig unter Zusatz einer Spur roter rauchender Salpetersäure (BEHREND, KÖ., *A.* **263**, 221). — Krystalle (aus Chloroform). Monoklin (FOCK, *A.* **263**, 212). F: 128–130°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht in Chloroform; unlöslich in Alkalien und verd. Säuren (BEHREND, KÖ., *A.* **263**, 212). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure nicht verändert (BEHREND, KÖ., *B.* **23**, 1774). Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Chloroformlösung des Bisnitrosylbenzyls entstehen salzsaures Benzhydrazid (Bd. IX, S. 319), Benzalbenzhydrazid (Bd. IX, S. 321), N'-Benzoyl-N,N-dibenzyl-hydrazin  $C_{21}H_{20}ON_2$  (Syst. No. 2070) (vgl. BEHREND, EBERHARDT, *A.* **329**, 364), Benzylchlorid, Benzaldehyd, Benzonitril (?) und andere Produkte (BEHRENS, *A.* **323**, 272). Bisnitrosylbenzyl gibt bei längerem Digerieren mit lauwarmen Natronlauge anti- und syn-Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218, 221) (BEHREND, KÖ., *A.* **263**, 356). Diese entstehen auch bei längerem Kochen von Bisnitrosylbenzyl mit Alkohol (BEHREND, KÖ., *A.* **263**, 214). Benzaldoxim entsteht aus Bisnitrosylbenzyl auch beim Kochen mit Eisessig (BEHREND, KÖ., *A.* **263**, 212) sowie beim Abdampfen seiner Lösung in Nitrobenzol (KJ., *B.* **30**, 1971). Bei der Einw. von Natriumäthylat und Benzylchlorid auf Bisnitrosylbenzyl entstehen N-Benzyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) und öliges O-Benzyl-benzaldoxim (Bd. VII, S. 223) (BEHREND, KÖ., *B.* **23**, 1775). — Bisnitrosylbenzyl zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (BEHREND, KÖ., *B.* **23**, 1775).

Bisazoxybenzyl  $C_{28}H_{26}O_2N_4 = [(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N_2O]_2$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (BECKMANN, bei BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2282). — *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. N-Benzyl-hydroxylamin in eine absolut-alkoholische Lösung von 1,5 Mol.-Gew. Nitrosobenzol neben Benz-anti-aldoxim und anderen Produkten (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2281). — Weiße, warzenförmig gruppierte Nadeln (aus Xylol). Schmilzt bei 210–211° (BA., RE.) unter Zersetzung (BEHRENS, *A.* **323**, 269). Ziemlich löslich in siedendem Chloroform, sehr leicht in siedendem Xylol (BA., RE.). 100 ccm kalten Xylols lösen 0,75 g Bisazoxybenzyl (BEHRENS). — Wandelt sich, gelöst in siedendem Eisessig, beim Verdunsten des Lösungsmittels in ein in Äther-Alkohol leicht lösliches Öl um (BEHRENS). Gibt nicht die LIEBERMANNsche Reaktion (BA., RE.).

Verbindung  $C_{13}H_{19}O_2N$ . *B.* Aus Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) und N-Benzyl-hydroxylamin (SCHEIBER, WOLF, *A.* **357**, 28). — F: 101–102°.

Verbindung  $C_{11}H_{15}O_3N$ . *B.* Aus Diacetyl und N-Benzyl-hydroxylamin in einem beliebigen Lösungsmittel (SCH., WOLF, *A.* **357**, 40). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107,5°. Leicht zersetzlich. Gibt alle Reaktionen ihrer Komponenten.

#### *Funktionelle Derivate des N-Benzyl-hydroxylamins.*

N,N-Dibenzyl-hydroxylamin,  $\beta\beta$ -Dibenzyl-hydroxylamin  $C_{14}H_{15}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ . *B.* Bei 1–2-stdg. Erwärmen von 30 g Benzylchlorid mit einer Lösung von 30 g salzsaurem Hydroxylamin und 60 g kristallisierter Soda in wäbr. Alkohol auf dem Wasserbade (SCHRAMM, *B.* **16**, 2184; WALDER, *B.* **19**, 1626; vgl. auch BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 217); daneben entstehen Mono-, Di- und Tribenzylamin (WA., *B.* **19**, 3293; vgl. auch BEH., L.). Aus äquimolekularen Mengen N-Benzyl-hydroxylamin und Benzylchlorid beim Kochen der wäbrig-alkoholischen Lösung in Gegenwart von Soda (BEH., L., *A.* **257**, 216). Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Benzylierung von Acetoxim (Bd. I, S. 649) mit Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumäthylat (BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 38). — Nadeln. F: 123° (SCHR.), 124° (HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3235). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig in heißem Wasser (SCHR.). Unlöslich in Alkalien (SCHR.), löslich in Salzsäure (WA., *B.* **19**, 1626). —

Reduziert FEHLINGSche Lösung stark, besonders in Gegenwart weniger Tropfen Alkohol oder Pyridin (HA., Wo.). Wird durch Oxydationsmittel glatt in N-Benzyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) übergeführt (BEH., L., A. 257, 223; BEH., KÖNIG, A. 263, 191). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure nicht verändert (WALDER, B. 19, 1629 Anm. 2; BEH., L., A. 257, 222, 235); wird aber beim Kochen mit Eisessig-Chlorwasserstoff in Benzaldehyd und Benzylamin gespalten (WA., B. 19, 1629). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Dibenzylamin (Bd. XII, S. 1035) (BECKMANN, KÖSTER, A. 274, 39). Einw. von Natriumnitrit auf salzsaures N.N-Dibenzyl-hydroxylamin: WA., B. 19, 3293; BEH., KÖNIG, A. 263, 219. Läßt man auf N.N-Dibenzyl-hydroxylamin Phosphortrichlorid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser, so erhält man salzsaures Dibenzylamin (WA., B. 19, 1632, 3287). N.N-Dibenzyl-hydroxylamin gibt beim Eintragen in eine siedende 40%ige Natriumdisulfatlösung Dibenzylsulfamidsäure (Bd. XII, S. 1071) (SCHMIDT, J. pr. [2] 44, 515). — Bei der Einw. von Methyljodid und Natriumäthylatlösung auf N.N-Dibenzyl-hydroxylamin wird in geringer Menge das einfach jodwasserstoffsäure Salz der Verbindung  $C_{20}H_{25}ON_2$  (s. u.) neben anderen Produkten erhalten (WALDER, B. 19, 1630, 3289, 3292; 20, 1751). Kocht man N.N-Dibenzyl-hydroxylamin mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat bis zum Eintritt neutraler Reaktion, so erhält man Äthylidibenzylamin (Bd. XII, S. 1036) und die Verbindung  $C_{15}H_{21}N$  (s. u.) (WA., B. 20, 1751). Beim Behandeln von N.N-Dibenzyl-hydroxylamin mit Propyljodid und Natriumpropylatlösung werden Benzylamin (Bd. XII, S. 1013), Dipropyläther (Bd. I, S. 354) und etwas Benzoesäurepropylester (Bd. IX, S. 112) erhalten (WA., B. 20, 1754). Bei der Einw. von Cetyljodid (Bd. I, S. 172) und Natriumäthylatlösung bilden sich Benzylamin und Äthyl-cetyl-äther (Bd. I, S. 430) (WA., B. 20, 1754). Bei der Einw. von Benzylchlorid auf N.N-Dibenzyl-hydroxylamin werden erhalten Mono-, Di- und Tri-benzylamin, N-Benzyl-hydroxylamin, O.N.N-Tribenzyl-hydroxylamin, Benzaldehyd und geringe Mengen anderer Produkte (BEHREND, LEUCHS, A. 257, 226, 228, 233). Läßt man auf N.N-Dibenzyl-hydroxylamin Acetylchlorid unter Vermeidung eines Überschusses des letzteren einwirken, so erhält man O-Acetyl-N.N-dibenzyl-hydroxylamin (S. 22); bei der Einw. von überschüssigem Acetylchlorid auf N.N-Dibenzyl-hydroxylamin werden Benzaldehyd, Benzoesäurebenzylester (Bd. IX, S. 121) und salzsaures Benzylamin erhalten (WA., B. 19, 1627). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 2 Mol.-Gew. N.N-Dibenzyl-hydroxylamin in Äther wird O-Benzoyl-N.N-dibenzyl-hydroxylamin (S. 24) gebildet (BEH., L., A. 257, 221); läßt man auf 1 Mol.-Gew. N.N-Dibenzyl-hydroxylamin 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid oder einen Überschuß desselben einwirken, so werden Benzoesäurebenzylester und salzsaures N.N-Dibenzyl-hydroxylamin erhalten (WA., B. 19, 1630). N.N-Dibenzyl-hydroxylamin reagiert in äther. Lösung mit Bromcyan unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Benzylamin, Benzaldehyd und einer Verbindung  $C_{20}H_{20}O_2N_4$  (?) (S. 21) (v. BRAUN, B. 36, 2289). Gibt in Benzol mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) auf dem Wasserbad O-Anilinoformyl-N.N-dibenzyl-hydroxylamin (S. 24) (BECKMANN, SCHÖNERMARK, J. pr. [2] 56, 78). Bei längerem Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Benzol entsteht unter Abscheidung von Schwefel dibenzylthiocarbaminsaures Dibenzylamin (Bd. XII, S. 1058) (HAASE, WOLFFENSTEIN, B. 37, 3236). Bei der Einw. von p-Toluolsulfinsäure auf N.N-Dibenzyl-hydroxylamin entstehen die p-toluolsulfinsäuren Salze des N-Benzyl-hydroxylamins und des N.N-Dibenzyl-hydroxylamins neben Benzaldehyd, N-Benzyl-isobenzaldoxim und p.p-Ditolyldisulfoxyd<sup>1)</sup> (Bd. VI, S. 425) (HÄLSSIG, J. pr. [2] 56, 229).

$C_{14}H_{15}ON + HCl$  (SCHRAMM, B. 16, 2185). Blättchen (WALDER, B. 19, 1627), Nadeln (aus 10%iger Salzsäure) (BEHREND, LEUCHS, A. 257, 221). F: 186—194° (BECKMANN, KÖSTER, A. 274, 38). Wird durch Kochen mit Wasser teilweise zersetzt (BEH., L.) — Pikrat  $C_{14}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$ . F: 151° (korr.) (WA., B. 20, 1755); F: 170° (Zers.) (BEH., L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther (WA., B. 20, 1755). 1 Tl. löst sich bei 10° in ca. 150 Tln. Alkohol (BEH., L.). — p-Toluolsulfinsäures Salz  $C_{14}H_{15}ON + C_7H_5O_2S$ . F: 156° (HÄLSSIG, J. pr. [2] 56, 230). —  $C_{14}H_{15}ON + HCl + HgCl_2$ . Blätter. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol (WA., B. 20, 1755). —  $2 C_{14}H_{15}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Braunrote Krystalle (aus Alkohol) (WA., B. 19, 1627).

Verbindung  $C_{13}H_{21}N$ . B. Entsteht neben Äthylidibenzylamin (Bd. XII, S. 1036) bei mehrstündigem Kochen von 15 g N.N-Dibenzyl-hydroxylamin mit 16,5 g Äthyljodid und 1,6 g Natrium, gelöst in 16 g absol. Alkohol (WALDER, B. 20, 1751). — Krystalle (aus Ligroin). F: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Verpufft bei raschem Erhitzen. —  $2 C_{13}H_{21}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Feinkrystallinischer Niederschlag.

Verbindung  $C_{28}H_{29}ON_2 = [(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N]_2O$  (?). B. Das Hydrojodid entsteht aus N.N-Dibenzyl-hydroxylamin beim Behandeln mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Methyljodid und Natrium, gelöst in der 10fachen Menge Alkohol (WALDER, B. 19, 1631, 3289). — Die freie Base, aus dem Hydrojodid durch feuchtes Silberoxyd abgeschieden, erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch; zerfließt sofort an der Luft; schwer löslich in Äther (W., B. 19, 3290). Beim Erhitzen mit stark verdünnter Salzsäure auf 220° im Druckrohr entstehen Benzaldehyd und

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Anmerkung in Bd. XI auf S. 3.

etwas Benzylamin (W., *B.* **20**, 1751). —  $C_{25}H_{23}ON_2 + 2HCl$ . Säulen. Unlöslich in Äther (W., *B.* **19**, 3291). —  $C_{25}H_{23}ON_2 + HI$ . Spitze Krystalle. F: 148°; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther (W., *B.* **19**, 1630). —  $C_{25}H_{23}ON_2 + 2HI$ . Kugelige Aggregate (aus Wasser). F: 27° (W., *B.* **19**, 3291). —  $C_{25}H_{23}ON_2 + H_2SO_4$ . Säulen. F: 152°; leicht löslich in säurehaltigem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (W., *B.* **19**, 3290). —  $C_{25}H_{23}ON_2 + 2HNO_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 159°; sehr wenig löslich in Wasser (W., *B.* **19**, 3291). —  $C_{25}H_{23}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 153°; unlöslich in kaltem Wasser und in Äther (W., *B.* **19**, 3290).

Verbindung  $C_{20}H_{20}O_2N_4(?)$ . *B.* Durch Einw. von Bromcyan auf die ätherische Lösung von N.N-Dibenzyl-hydroxylamin, neben bromwasserstoffsäurem Benzylamin und Benzaldehyd (v. BRAUN, *B.* **36**, 2289). — F: 115°.

**O.N-Dibenzyl-hydroxylamin**,  $\alpha,\beta$ -Dibenzyl-hydroxylamin  $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht neben O.N.N-Tribenzyl-hydroxylamin (s. u.) bei 3-stdg. Kochen von 6 g O-Benzyl-hydroxylamin-hydrochlorid (Bd. VI, S. 440) mit 7,2 g Benzylchlorid, 13,5 g krystallisierter Soda und 36 cem 80%igem Alkohol; man destilliert den Alkohol größtenteils ab, übersättigt mit konz. Salzsäure und fügt 50 cem Wasser hinzu; Äther nimmt dann nur das O.N.N-Tribenzyl-hydroxylamin auf, während das salzsaure O.N-Dibenzyl-hydroxylamin ungelöst zurückbleibt (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 208). — Öl. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (B., LEU.). — Reduziert nicht FEHLINGSche Lösung (B., LEU.). Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen O-Benzyl-benzaldoxim (Bd. VII, S. 223), Benzylalkohol, Benzaldehyd und andere Produkte (KOTHE, *A.* **266**, 314). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 130° Benzylchlorid und N-Benzyl-hydroxylamin (B., LEU.). Das salzsaure Salz gibt in alkoh. Lösung mit der berechneten Menge alkoh. Natriumnitrit N-Nitroso-O.N-dibenzyl-hydroxylamin (Schmelzpunkt 73—74°) (S. 25) (LINDNER, *A.* **275**, 136). O.N-Dibenzyl-hydroxylamin gibt mit Benzylchlorid O.N.N-Tribenzyl-hydroxylamin (B., LEU., *A.* **257**, 234). Liefert mit Benzoylchlorid N-Benzoyl-O.N-dibenzyl-hydroxylamin (S. 23) (B., LEU.; K.). —  $C_{14}H_{15}ON + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). Sintert beim Erhitzen allmählich, ist bei 170° völlig geschmolzen und zersetzt sich gleichzeitig; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (B., LEU.).

**O.N.N-Tribenzyl-hydroxylamin**,  $\alpha,\beta,\beta$ -Tribenzyl-hydroxylamin  $C_{21}H_{21}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht neben Tribenzylamin, N-Benzyl-isobenzaldoxim und anderen Produkten bei 14-stdg. Kochen von 15 g N.N-Dibenzyl-hydroxylamin mit 9 g Benzylchlorid, 10 g Soda und 70 cem 90%igem Alkohol; zur Reinigung stellt man das Pikrat dar (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 228). Eine weitere Bildung s. in dem vorhergehenden Artikel. — Öl. Zerfällt bei der Destillation im Vakuum wesentlich in Stilben und N.N-Dibenzyl-hydroxylamin; daneben entstehen Ammoniak, Benzylamin und N-Benzyl-hydroxylamin (KOTHE, *A.* **266**, 319). Wird von Chromsäuregemisch nicht oxydiert (K.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 145° entstehen N.N-Dibenzyl-hydroxylamin und Benzylchlorid (B., L.). —  $C_{21}H_{21}ON + HCl$ . Krystalle. F: 91°; wird durch Wasser sofort zersetzt (B., L.). — Pikrat  $C_{21}H_{21}ON + C_6H_3O_3N_3$ . Schwefelgelbe Prismen. Monoklin prismatisch (FOCK, *A.* **257**, 229; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 326). F: 131—132°; 1 Tl. löst sich bei 16° in 130 Tln. Alkohol (B., L.). —  $2C_{21}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Alkohol); schmilzt unter Zersetzung bei 155—157° (B., L.).

**N-Benzyl-isoformaldoxim**  $C_6H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \langle \bigcirc \rangle CH_2$  s. Syst. No. 4190.

**N-Benzyl-isopropionaldoxim**  $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \langle \bigcirc \rangle CH \cdot C_2H_5$  s. Syst. No. 4190.

**N-Benzyl-isoönanthaldoxim**  $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \langle \bigcirc \rangle CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4190.

**N-Benzyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \langle \bigcirc \rangle CH \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4194.

**N-Benzyl-isozimtaldoxim**  $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \langle \bigcirc \rangle CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4195.

**N-Benzyl-benzilmonoisoxim**  $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \langle \bigcirc \rangle C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4282.

**N-Benzyl-isosalicylaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \langle \bigcirc \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  s. Syst. No. 4221.

**N-Benzyl-4-oxy-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \xrightarrow{O} CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  s. Syst. No. 4221.

**N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-formamidin**  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Aus N-Benzyl-hydroxylamin in absol. Alkohol durch Isoformanilid-O-äthyläther (Bd. XII, S. 235) in absol. Äther bei 60° (LEY, KRAFFT, *B.* 40, 701). — Rhombenartige Tafeln. *F.*: 165° (Zers.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Essigester. Lagert sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in N-Phenyl-N'-benzyl-harnstoff (Bd. XII, S. 1050) um. — Hydrochlorid. Schmilzt bei 185—187° unter Zersetzung und Grünfärbung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. —  $Cu(C_{14}H_{13}ON_2)_2$ . Zur Konstitution vgl. L., KR., *B.* 40, 698. Rotbraune Schuppen (aus heißem Toluol). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, löslich in Benzol, Amylalkohol, ziemlich leicht löslich in kaltem Chloroform. —  $Cu(C_{14}H_{13}ON_2)_2 + 2 HCl$ . Mikrokrystallinische gelbe Masse. Färbt sich am Licht dunkler, wird durch Wasser und wäßr. Alkohol zersetzt. —  $Ni(C_{14}H_{13}ON_2)_2$ . Hellgelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in heißem Benzol.

**N-Acetyl-N-benzyl-hydroxylamin**  $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Aus O,N-Diacetyl-N-benzyl-hydroxylamin (s. u.) und alkoh. Natriumäthylat (BECKMANN, *B.* 26, 2284, 2633). — Tafeln. *F.*: 124°. Löslich in Natronlauge. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt.

**O-Acetyl-N-benzyl-hydroxylamin**  $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt eine äther. Lösung von N-Benzyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit Acetylchlorid, filtriert nach einiger Zeit und verdunstet das mit Petroläther versetzte Filtrat an feuchter Luft; das erhaltene Hydrochlorid zersetzt man durch Soda (BECKMANN, *B.* 26, 2284, 2633). — Leichtflüssiges Öl. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 102—103° (*B.*, *B.* 26, 2633).

**O-Acetyl-N,N-dibenzyl-hydroxylamin**  $C_{16}H_{17}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus N,N-Dibenzyl-hydroxylamin und Acetylchlorid unter Vermeidung eines Überschusses des letzteren (WALDER, *B.* 19, 1627). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). *F.*: 173°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

**O,N-Diacetyl-N-benzyl-hydroxylamin**  $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von N-Benzyl-hydroxylamin-hydrochlorid mit Acetylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2632). — Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Unlöslich in Natronlauge. Liefert mit alkoh. Natriumäthylat N-Acetyl-N-benzyl-hydroxylamin (s. o.).

**N-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. N-Benzyl-hydroxylamin-hydrochlorid in wasserhaltigem Äther mit Natriumdicarbonat, trocknet die äther. Lösung mit Natriumsulfat und fügt darauf 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid hinzu (BECKMANN, *B.* 26, 2632). Aus O,N-Dibenzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 24) und alkoh. Natriumäthylat (*B.*, *B.* 26, 2283, 2629). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 106—107° (*B.*, *B.* 26, 2630). Verbindet sich nicht mit Salzsäure; die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt (*B.*, *B.* 26, 2632). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—130° entstehen N-Benzyl-hydroxylamin und Benzoesäure (*B.*, *B.* 26, 2630). Die benzolische Lösung gibt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) O-Anilinoformyl-N-benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 25) (*B.*, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] 56, 79).

**N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin**  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. *B.* Man versetzt 9,6 g salzsaures N-Benzyl-hydroxylamin mit einer aus 1,4 g Natrium bereiteten alkoh. Natriumäthylatlösung und fügt eine äther. Lösung von 6,6 g Benzoesäure-phenylimid-chlorid (Bd. XII, S. 272) hinzu (LEY, *B.* 34, 2624; vgl. L., *B.* 31, 243). — Nadeln (aus Essigester durch Ligroin). *F.*: 150° (*L.*, *B.* 34, 2625). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin (*L.*, *B.* 31, 243). Lichtabsorption in Chloroformlösung: *L.*, *B.* 41, 1643. Leitfähigkeit der Lösung des salzsauren Salzes: *L.*, *B.* 34, 2626. Zeigt nur geringe saure Eigenschaften (*L.*, *B.* 34, 2625). Färbt sich mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung blau, in äther. Lösung rot, mit Manganacetat in alkoh. Lösung grünschwarz (*L.*, *B.* 34, 2625). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Wärme sofort (*L.*, *B.* 34, 2624). Gibt in alkoh. Lösung beim Erhitzen mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) im Wasserbade N'-Pikryloxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin (S. 23) (*L.*, *B.* 34, 2628). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit den berechneten Mengen Natriumäthylat und Benzylchlorid entsteht N'-Benzoyloxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin (S. 23) neben einer bei 163° schmelzenden Verbindung (*L.*, *B.* 34, 2628). —  $C_{20}H_{18}ON_2 + HCl$ .

<sup>1)</sup> Vgl. BAMBERGER, *A.* 420 [1920], 144, 145.

Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei  $194^{\circ}$  unter Gasentwicklung; schwer löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer (L., B. 34, 2626). —  $\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2)_2$ . Braunrote Nadelchen. Schwer löslich in heißem Alkohol (L., B. 31, 244). —  $\text{Hg}(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2)_2$ . B. Man versetzt 1,5 g N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin in alkoh. Lösung mit einer wäßr. Lösung von 0,7 g Sublimat und fügt zu dem heißen Gemisch 7,5 ccm n-Natronlauge (L., B. 34, 2627). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol. Wird durch Natronlauge nicht zersetzt. —  $\text{Hg}(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2)_2 + \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . B. Man fügt eine wäßr. Lösung von 1,6 g Mercuriacetat zu einer alkoh. Lösung von 1,5 g N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin (L., B. 34, 2627). Hellgelbe Nadeln. F:  $142^{\circ}$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Alkohol. —  $\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2)_2$ . Olivgrüne Nadeln. Schwer löslich (L., B. 34, 2627). — Platinchloriddoppelsalz. Braunrote Krystalle (aus verd. Alkohol) (L., B. 34, 2627).

**N'-Oxy-N-[3-nitro-phenyl]-N'-benzyl-benzamidin**  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. B. Man versetzt 6,4 g salzsaures N-Benzyl-hydroxylamin mit einer aus 0,9 g Natrium bereiteten alkoh. Natriumäthylatlösung und fügt eine absolut-ätherische Lösung von 5,2 g Benzoesäure-[3-nitro-phenylimid]-chlorid (Bd. XII, S. 705) hinzu (L., B. 34, 2630). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $171^{\circ}$ . Löslich in heißem Benzol, Alkohol und Essigester, schwer löslich in Äther. Färbt sich mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung blaviolett, in benzolischer Lösung rot, mit Manganacetat in alkoh. Lösung dunkelbraun. — Kupfersalz. Rotbraune Blättchen. —  $\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_3)_2$ . Braune Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. —  $\text{Ni}(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_3)_2$ . Orangegelber Niederschlag. Sehr wenig löslich in organischen Mitteln.

**N'-Oxy-N-o-tolyl-N'-benzyl-benzamidin**  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. B. Aus salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin, alkoh. Natriumäthylat und Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid (Bd. XII, S. 796) in Äther (L., B. 34, 2629). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. —  $\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}_2)_2$ . Bronzefarbene Blättchen. Schwer löslich in Alkohol.

**N-Oxy-N-benzyl-N'-β-naphthyl-benzamidin**  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. B. Aus salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin, alkoh. Natriumäthylat und Benzoesäure-β-naphthylimid-chlorid (Bd. XII, S. 1287) in Äther (LEY, B. 34, 2630). — Gelbliche Nadeln. F:  $175^{\circ}$ . Löslich in heißem Benzol, Essigester und Alkohol, schwer löslich in Äther. Färbt sich mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung blau, mit Manganacetat braunschwarz. —  $\text{Cu}(\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}_2)_2$ . Rotbraune Blättchen. Unlöslich in Alkohol. — Kobaltsalz. Grüne Krystalle.

**N'-Pikryloxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin**  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Beim Erhitzen von N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin (S. 22) mit Pikrylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbade (L., B. 34, 2628). — Orangefarbene grünlichmernde Krystalle. F:  $130-131^{\circ}$  (Zers.); schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform mit grüner Fluorescenz (L., B. 34, 2629). Aus der Chloroformlösung scheidet sich die Verbindung beim Versetzen mit Ligroin oder beim Verdunsten des Chloroforms in chloroformhaltigen, leuchtend gelben, verfilzten Nadeln aus, die bei ca.  $110^{\circ}$  schmelzen; das Chloroform ist ziemlich fest gebunden; beim Kochen mit Alkohol wird die ursprüngliche, orangefarbige Verbindung zurückgebildet (L., B. 41, 1641).

**N-Benzoyl-O,N-dibenzyl-hydroxylamin**  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. O,N-Dibenzyl-hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Äther (KÖTHE, A. 266, 314; vgl. BEHREND, LEUCHS, A. 257, 209). — Nadeln (aus absol. Äther + Petroläther). F:  $66^{\circ}$  (B., L.),  $65-66^{\circ}$  (K.).

**N'-Benzoyloxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin**  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin (S. 22) beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit der berechneten Menge Benzylchlorid und Natriumäthylat; daneben entsteht eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt  $163^{\circ}$  (L., B. 34, 2628). — Nadeln. F:  $99^{\circ}$ . Reagiert nicht mit Eisenchlorid.

**O-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Man schüttelt 1 Mol.-Gew. N-Benzyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit 15 Tln. Äther und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid; man filtriert nach einiger Zeit das zunächst sich ausscheidende salzsaure N-Benzyl-isobenzaldoxim ab und verdunstet das mit Ligroin versetzte Filtrat an feuchter Luft; das dann zurückbleibende salzsaure O-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin zersetzt man durch Soda (BECKMANN, B. 26, 2282, 2632). — Öl. Erstarrt nicht bei  $-15^{\circ}$ . — Wird beim Übergießen mit alkoh. Natriumäthylat oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $130-140^{\circ}$  zu Benzoesäure und N-Benzyl-hydroxylamin verseift. Gibt beim Erhitzen mit Benzylchlorid zum Sieden O,N-Dibenzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 24). — Das Hydrochlorid schmilzt bei  $147^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Vgl. BAMBERGER, A. 420 [1920], 144, 145.



**O-Benzoyl-N.N-dibenzyl-hydroxylamin**  $C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 2 Mol.-Gew. N.N-Dibenzyl-hydroxylamin in äther. Lösung (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 221). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 96—97°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol in N.N-Dibenzyl-hydroxylamin und Benzoessäureäthylester.

**O.N-Dibenzoyl-N-benzyl-hydroxylamin**  $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus O-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (*S.* 23) und Benzoylchlorid beim Erhitzen zum Sieden (BECKMANN, *B.* 26, 2283). Beim Schütteln von N-Benzyl-hydroxylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (*B.*, *B.* 26, 2631). Aus N-Benzyl-isosalicylaldoxim (*Syst.* No. 4221) in alkal. Lösung auf Zusatz von Benzoylchlorid (*B.*, *B.* 26, 2629). — Blättchen (aus Äther). *F.*: 96—97°. — Wird bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die äther. Lösung nicht verändert (*B.*, *B.* 26, 2632). Beim Übergießen mit alkoh. Natriumäthylat entsteht N-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (*S.* 22) (*B.*, *B.* 26, 2283, 2629).

**N-Anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Benzyl-hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (*Bd.* XII, *S.* 437) (BECKMANN, FELLRATH, *A.* 273, 28) in wasserfreiem Benzol (*B.*, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] 56, 75). — *F.*: 162° (*B.*, *F.*), 163° (*Zers.*) (*B.*, *SCH.*). Löslich in 10%iger Kalilauge (*B.*, *SCH.*). Wird durch heiße konzentrierte Salzsäure unter Abspaltung von N-Benzyl-hydroxylamin zersetzt (*B.*, *SCH.*). Wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung blau gefällt (*B.*, *SCH.*). Gibt mit der äquimolekularen Menge Methyljodid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung N'-Methoxy-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff (*s. u.*); analoge Verbindungen entstehen mit Äthyljodid und Benzylchlorid (*B.*, *SCH.*). Liefert durch Benzoylierung in alkal. Lösung N-Anilinoformyl-O-benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (*s. u.*), in siedender Benzollösung dagegen O-Anilinoformyl-N-benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (*S.* 25) (*B.*, *SCH.*). Gibt in alkal. Lösung mit Benzolsulfochlorid O-Benzolsulfonyl-N-anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin (*S.* 25) (*B.*, *SCH.*).

**N-Anilinothioformyl-N-benzyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff**  $C_{14}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Salzsäures N-Benzyl-hydroxylamin wird erst mit überschüssiger Soda und dann in einer Kältemischung mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenfö (Bd. XII, *S.* 453) versetzt (*B.*, *J. pr.* [2] 56, 88). — Krystallblätter (aus Eisessig). *F.*: 131—132° (*Zers.*). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig und Äther, schwer löslich in Ligroin. Wird in alkoh. Lösung durch Eisenchlorid erst grün, dann blau gefärbt.

**O-Methyl-N-anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin, N'-Methoxy-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff (*s. o.*) bei der Einw. äquimolekularer Mengen Methyljodid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (*B.*, *SCH.*, *J. pr.* [2] 56, 76). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 87°. Unlöslich in Kalilauge.

**O-Äthyl-N-anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin, N'-Äthoxy-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff**  $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Analog dem O-Methyl-N-anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin (*s. o.*) (*B.*, *SCH.*, *J. pr.* [2] 56, 77). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 74°.

**N-Anilinoformyl-O.N-dibenzyl-hydroxylamin, N'-Benzyloxy-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff**  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin (*s. o.*), gelöst in Methylalkohol, mit äquimolekularen Mengen Benzylchlorid und Natriummethylat (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] 56, 77). Aus O-Benzyl-N-anilinoformyl-hydroxylamin (*Bd.* XII, *S.* 377) in alkoh. Lösung mit Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumalkoholat (*B.*, *SCH.*). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F.*: 107°.

**N-Anilinoformyl-O-benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin, N'-Benzoyloxy-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff**  $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin (*s. o.*) beim Schütteln der alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (*B.*, *SCH.*, *J. pr.* [2] 56, 78). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F.*: 120°. Wird durch Natriumalkoholat oder wäßrige bzw. alkoholische Kalilauge in der Kälte zum Ausgangsmaterial verseift.

**O-Anilinoformyl-N.N-dibenzyl-hydroxylamin**  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N.N-Dibenzyl-hydroxylamin mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Benzol auf dem Wasserbade (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] 56, 78). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 117° (*B.*, *SCH.*). — Liefert mit 4-Nitro-phenylhydrazin (*Syst.* No. 2068) beim Kochen in Alkohol die Verbindung  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot O \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$  (*Syst.* No. 2068) (HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* 37, 3236).

**O-Anilinoformyl-N-benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin**  $C_{21}H_{19}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 24) beim Erhitzen der benzolischen Suspension mit der molekularen Menge Benzoylchlorid (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] 56, 79). Aus N-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 22) beim Erhitzen der benzolischen Lösung mit Phenylisocyanat (B., SCH.). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 140°. Wird durch wäßrige oder alkoholische Kalilauge zu N-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin verseift.

**N-Benzolsulfonyl-N-benzyl-hydroxylamin**  $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in die Lösung von 2 Mol.-Gew. N-Benzyl-hydroxylamin in absol. Alkohol und Fällen durch Wasser (PILORY, *B.* 29, 1566). — Blättchen oder Prismen (aus Benzol + Ligroin) mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Benzol. F: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Natronlauge spaltet  $\beta$ -Benzaldoxim (Bd. VII, S. 221) ab.

**O-Benzolsulfonyl-N-anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin, N'-Benzolsulfonyl-oxy-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff**  $C_{20}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Anilinoformyl-N-benzyl-hydroxylamin (S. 24), Benzolsulfochlorid und Natronlauge (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] 56, 80). — Nadeln (aus Eisessig). F: 120°.

**N-Nitroso-N-benzyl-hydroxylamin**  $C_7H_9O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot NO$  s. Benzyl-nitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219.

**N-Nitroso-O-methyl-N-benzyl-hydroxylamin, Benzylnitrosohydroxylamin-methyläther**  $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot NO$ . *B.* Bei der Einw. von  $CH_3I$  auf das Silbersalz des Benzylnitrosohydroxylamins (Syst. No. 2219) in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BAMBERGER, *B.* 31, 585 Anm.). — Öl. Wenig beständig. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

**N-Nitroso-O,N-dibenzyl-hydroxylamin, Benzylnitrosohydroxylamin-benzyläther** (F: 73—74°)  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NO$ . *B.* Aus salzsaurem O,N-Dibenzyl-hydroxylamin in alkoh. Lösung beim Hinzufügen der entsprechenden Menge einer alkoh. Natriumnitritlösung (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 220; LINDNER, *A.* 275, 136). In geringen Mengen, neben Benzylnitrosohydroxylamin-benzyläther<sup>1)</sup> (F: 58—59°) (Syst. No. 2219) durch Behandlung von Benzylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) in alkoh. Lösung mit Natriumäthylat und Kochen des entstandenen Natriumsalzes mit Benzylchlorid in Alkohol (L., *A.* 275, 136). — Nadeln (aus Alkohol. F: 73—74° (BEH., K.; L.). Löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (L.). Refraktion und Dispersion in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 402, 404; 26, 62. Unlöslich in Alkalien (L.). — Läßt sich nicht in den isomeren Benzylnitrosohydroxylamin-benzyläther (F: 58—59°) (Syst. No. 2219) umwandeln (L.). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure O,N-Dibenzyl-hydroxylamin und Hydroxylamin bzw. Ammoniak (L.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur werden Benzylamin, Stickstoffoxyde und wahrscheinlich Benzyljodid gebildet (L.). Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht O,N-Dibenzyl-hydroxylamin (L.). Wird durch Kochen mit Alkohol nicht verändert; beim Kochen der alkoh. Lösung mit etwas Natriumäthylat wird ein rötliches Öl erhalten (L.). — Zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (BEH., K.; L.).

**Benzylnitrosohydroxylamin-benzyläther<sup>1)</sup> (F: 58—59°), Benzylnitrosamin-benzyläther<sup>2)</sup>**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 2219.

#### *Substitutionsprodukte des N-Benzyl-hydroxylamins.*

**N-[2-Chlor-benzyl]-hydroxylamin**  $C_7H_9ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von N-[2-Chlor-benzyl]-2-chlor-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit 20%iger Salzsäure im Dampfstrom neben 2-Chlor-benzaldehyd (Bd. VII, S. 233); man engt nach Abtreiben des 2-Chlor-benzaldehyds ein und zerlegt das auskrystallisierte salzsaure Salz durch Soda (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 396). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 72—74,5°. — Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit bei 0° 2-Chlor-benzylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219). —  $C_7H_9ONCl + HCl$ . Prismen F: 153—158°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Bisnitrosyl-o-chlor-benzyl**  $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2N_2O_2$ . *B.* Man versetzt eine äther. Lösung von N-[2-Chlor-benzyl]-hydroxylamin mit etwas Eisessig und dann mit einer Spur roter rauchender Salpetersäure (B., N., *A.* 269, 398). — Nadeln. F: 115,5—117°.

<sup>1)</sup> Zu dieser Benennung vgl. BAMBERGER, *B.* 31, 577.

<sup>2)</sup> Zu dieser Benennung vgl. HANTZSCH, *B.* 31, 183.

Sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Chloroform. Löst sich allmählich in Natronlauge unter Bildung der beiden isomeren 2-Chlor-benzaldoxime (Bd. VII, S. 234). Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosreaktion.

**N.N-Bis-[2-chlor-benzyl]-hydroxylamin**  $C_{14}H_{13}ONCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 2 Mol.-Gew. o-Chlor-benzylchlorid (Bd. V, S. 297) mit der 4-fachen Menge 90%igem Alkohol, 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. krystallisierter Soda, neben anderen Produkten (B., N., A. 269, 395). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 116—117°. Wird von Kaliumdichromat und Essigsäure zu N-[2-Chlor-benzyl]-2-chlor-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) oxydiert. —  $C_{14}H_{13}ONCl_2 + HCl$ . Schwer lösliche Nadelchen.

**N-[2-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N \searrow O \nearrow CH \cdot C_6H_5$  und **N-[2-Chlor-benzyl]-2-chlor-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4Cl$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N \searrow O \nearrow CH \cdot C_6H_4Cl$  s. Syst. No. 4194.

**N-Nitroso-N-[2-chlor-benzyl]-hydroxylamin**  $C_7H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot NO$  s. 2-Chlor-benzylnitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219.

**N-[4-Chlor-benzyl]-hydroxylamin**  $C_7H_8ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Bei der Spaltung des N-[4-Chlor-benzyl]-4-chlor-isobenzaldoxims (Syst. No. 4194) durch 20%ige Salzsäure unter Durchleiten von Wasserdampf, neben 4-Chlor-benzaldehyd (NEUBAUER, A. 298, 196). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 87—88°. Löslich in heißem Wasser. — Das salzsaure Salz gibt mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumdicarbonat N-[4-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194). —  $C_7H_8ONCl + HCl$ . Prismatische Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 165—166°.

**N.N-Bis-[4-chlor-benzyl]-hydroxylamin**  $C_{14}H_{13}ONCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-benzylchlorid (Bd. V, S. 297), gelöst in der 4-fachen Menge Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda (N., A. 298, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Ziemlich löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Essigsäure N-[4-Chlor-benzyl]-4-chlor-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194).

**N-[4-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N \searrow O \nearrow CH \cdot C_6H_5$  und **N-[4-Chlor-benzyl]-4-chlor-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4Cl$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N \searrow O \nearrow CH \cdot C_6H_4Cl$  s. Syst. No. 4194.

**N-[4-Brom-benzyl]-hydroxylamin**  $C_7H_8ONBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen von N-[4-Brom-benzyl]-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit der 15-fachen Menge konz. Salzsäure, neben Benzaldehyd (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, B. 30, 1898). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol und heißem Benzol. —  $C_7H_8ONBr + HCl$ . Blättchen (aus Salzsäure). F: ca. 188° (Zers.).

**Bisnitrosyl-p-brom-benzyl**  $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CH_2)_2N_2O_2$ . *B.* Bei der Einw. von Bromwasser auf N-[4-Brom-benzyl]-hydroxylamin (s. o.), neben 4-Brom-benzaldoxim (Bd. VII, S. 239) (Kj., Kv., B. 30, 1898; Kj., B. 30, 1970). — Prismen (aus Chloroform). F: ca. 137—138° (Zers.); löslich in 13 Tln. siedendem Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Kj., Kv.). — Beim längeren Kochen mit Alkohol, beim mehrtägigen Stehenlassen mit Alkali oder am glattesten beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methylalkohol wird ein Gemisch von 4-Brom-benz-anti-aldoxim und 4-Brom-benz-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 239) erhalten (Kj., Kv.).

**N-[4-Brom-benzyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot N \searrow O \nearrow CH \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4194.

**N-[2-Nitro-benzyl]-hydroxylamin**  $C_7H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 10 Minuten langem Kochen von N-[2-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit 20%iger Salzsäure (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, B. 30, 517). Aus N-[2-Nitro-benzyl]-2-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) beim Kochen mit Salzsäure (Kj., Kv.). — Nadeln (aus Benzol). F: 70°. Färbt sich bei 140° dunkelblau. —  $C_7H_8O_3N_2 + HCl$ . Nadeln. F: 185° (Zers.).

**Bisnitrosyl-o-nitro-benzyl**  $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N_2O_2$ . *B.* Aus N-[2-Nitro-benzyl]-hydroxylamin (s. o.) durch Bromwasser (Kj., Kv., B. 30, 1900; Kj., B. 30, 1970). —

Gelbliche Blättchen (aus Chloroform). F: 141° (Zers.); sehr wenig löslich (Kj., Ku.). — Beim Behandeln mit Natriumäthylat und Methyljodid entsteht N-Methyl-2-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) neben O-Methyl-2-nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 249) (Kj., Ku.).

**N.N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydroxylamin**  $C_{14}H_{13}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ . *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. o-Nitro-benzylchlorid, mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kaliumcarbonat in alkoh. Lösung (PAAL, POLLER, *B.* 30, 59). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin, ziemlich in Äther, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig. — Läßt sich mit Zinkstaub und Salzsäure zu N.N-Bis-[2-amino-benzyl]-hydroxylamin (S. 64) reduzieren. Wird von salpetriger Säure zu N-[2-Nitro-benzyl]-2-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) oxydiert. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid O-Acetyl-N.N-bis-[2-nitro-benzyl]-hydroxylamin (s. u.). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol; durch Wasser zersetzlich.

**N-[2-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \searrow O \rightarrow CH \cdot C_6H_5$  und **N-[2-Nitro-benzyl]-2-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \searrow O \rightarrow CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  s. Syst. No. 4194.

**O-Acetyl-N.N-bis-[2-nitro-benzyl]-hydroxylamin**  $C_{16}H_{15}O_6N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von N.N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydroxylamin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (PAAL, POLLER, *B.* 30, 59). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 134°. Schwer löslich in Äther, ziemlich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol.

**N-Anilinoformyl-N-[2-nitro-benzyl]-hydroxylamin**, **N'-Oxy-N-phenyl-N'-[2-nitro-benzyl]-harnstoff**  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-[2-Nitro-benzyl]-hydroxylamin (S. 26) und Phenylisocyanat in Benzollösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *B.* 30, 518). — Nadeln (aus Benzol). F: 141°.

**N-[3-Nitro-benzyl]-hydroxylamin**  $C_7H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von N-[3-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit Salzsäure, neben Benzaldehyd (BEHREND, *A.* 265, 245). — Nadeln (aus Wasser). — F: 79,5—80,5°. — Hydrochlorid. F: 145—146°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

**N-[3-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \searrow O \rightarrow CH \cdot C_6H_5$  und **N-[3-Nitro-benzyl]-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \searrow O \rightarrow CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  s. Syst. No. 4194.

**N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin**  $C_7H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen von 1 Tl. O-Benzyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin (S. 28) mit 2—3 Tln. 25%iger Salzsäure im Druckrohr auf 140° (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 243). Neben 4-Nitro-benzaldehyd beim Kochen von N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit 20%iger Salzsäure (B., KÖNIG, *A.* 263, 192) oder mit rauchender Salzsäure (HANTZSCH, *B.* 31, 182). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 120—125° (B., K.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther (B., L.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung (B., L.). Gibt mit Bromwasser Bisnitrosyl-p-nitro-benzyl (s. u.) neben p-Nitro-benzaldoxim (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *B.* 30, 1897). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die wäßr. Lösung des salzsauren N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamins entsteht 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) (B., KÖ., *A.* 263, 340). N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin gibt mit Benzylchlorid in alkoh. Lösung in Gegenwart von Soda N-Benzyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin neben anderen Produkten (B., L.; B., KÖ., *A.* 263, 194). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf salzsaures N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin in Gegenwart von Natriumdicarbonat entsteht N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (B., KÖ., *B.* 23, 2751; *A.* 263, 199). —  $C_7H_5O_3N_2 + HCl$ . Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180—182° (B., KÖ., *A.* 263, 193). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., L.). —  $2 C_7H_5O_3N_2 + H_2SO_4 + H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser (B., KÖ., *A.* 263, 193).

**Bisnitrosyl-p-nitro-benzyl**  $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N_2O_2$ . *B.* Man trägt in 10 ccm gekühlten Eisessig eine kleine Menge 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) ein, fügt zur Einleitung der Reaktion eine Spur roter, rauchender Salpetersäure hinzu und gibt unter Kühlung allmählich weitere Mengen 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin — im ganzen 3 g — hinzu; nach Beendigung der Gasentwicklung gießt man in viel Wasser, filtriert und wäscht den Filtrückstand mit etwas Alkohol und dann mit Äther aus, wobei das Bisnitrosyl-p-nitro-benzyl ungelöst bleibt (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 341). Entsteht auch bei der freiwilligen Zersetzung von 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin (B., KÖ.). Beim Zusatz von Bromwasser zur wäßrigen Lösung des salzsauren N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamins (s. o.), neben 4-Nitro-benzaldoxim (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *B.* 30, 1897; Kj., *B.* 30, 1970). — Prismen (aus siedendem Chloroform). F: 135—140° (B., KÖ., *A.* 263, 347).

Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (B., Kö.). — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge oder bei anhaltendem Kochen mit Alkohol entstehen 4-Nitro-benz-anti-aldoxim und 4-Nitro-benz-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 259) (B., Kö.).

**N-Benzyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin**  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 20 g N-Benzyl-hydroxylamin-hydrochlorid mit 20 g 4-Nitro-benzylchlorid, 40 g Soda und 150 ccm 90%igem Alkohol (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 245). Beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid, überschüssiger Soda und 90%igem Alkohol (B., L.; B., KÖNIG, *A.* 263, 194). — Prismen oder Tafelchen (aus Alkohol). F: 125,5—126,5° (B., L.; B., K.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther, sehr leicht in Eisessig (B., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid und Alkali N-Benzyl-4-nitro-isobenzalaldoxim (Syst. No. 4194) und N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzalaldoxim (Syst. No. 4194) (B., K., *B.* 23, 2750; *A.* 263, 197). —  $C_{14}H_{14}O_3N_2 + HCl$ . Sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). 1 Tl. löst sich bei 20° in 250 Tln. Alkohol (B., L.). —  $C_{14}H_{14}O_3N_2 + HBr$ . Gelbliche Krystalle. Monoklin prismatisch (Fock, *A.* 263, 195; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 227). Schwer löslich in Alkohol (B., L.).

**N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin**  $C_{14}H_{13}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ . *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 48 g 4-Nitro-benzylchlorid mit 52 g krystallisierter Soda, 16 g salzsaurem Hydroxylamin und 300 ccm 90%igem Alkohol (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 189). — Bernstein gelbe Prismen oder Tafeln (aus Aceton). Triklin (Fock, *A.* 263, 189). F: 157—158°; unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (B., K.). — Wird von Kaliumdichromat und Essigsäure zu N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-isobenzalaldoxim (Syst. No. 4194) oxydiert (B., K.). —  $C_{14}H_{13}O_5N_3 + HCl$ . Schwer lösliche Krystalle.

**O-Benzyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin**  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen einer Lösung von äquimolekularen Mengen O-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) und 4-Nitro-benzylchlorid in verd. Alkohol in Gegenwart von überschüssiger Soda (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 241). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 49°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Druckrohr bei 140° in N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin (S. 27) und Benzylchlorid. — Hydrochlorid. Wird durch viel Wasser und durch heißen Alkohol zersetzt. —  $C_{14}H_{14}O_3N_2 + H_2SO_4$ . Blättchen. Schwer löslich in schwefelsäurehaltigem Alkohol.

**N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzalaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_5$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \text{---} \overline{O} \text{---} CH \cdot C_6H_5$  und **N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-isobenzalaldoxim**  $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \text{---} \overline{O} \text{---} CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  s. Syst. No. 4194.

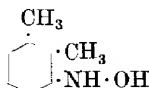
**N-Nitroso-N-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin**  $C_7H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot NO$  s. 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219.

**N-Nitroso-O-methyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamin, 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin-methyläther** (F: 26°)  $C_8H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot NO$ . *B.* In geringer Menge, neben 4-Nitro-benzylisobenzalaldoxim-methyläther<sup>1)</sup> (F: 145—146°) (Syst. No. 2219), aus 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) beim Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther auf dem Wasserbade (HANTZSCH, *B.* 31, 183). Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem O-Methyl-hydroxylamin (Bd. I, S. 288) mit 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzyljodid (Bd. V, S. 338) und 2 Mol.-Gew. alkoh. Kali und Behandeln des entstehenden O-Methyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydroxylamins mit salpetriger Säure (H.). — Krystalle. F: 26°. Gibt mit Phenol + Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

**4-Nitro-benzylisobenzalaldoxim-methyläther<sup>1)</sup> (F: 145—146°), 4-Nitro-benzylisobenzalaldoxim-methyläther<sup>2)</sup>**  $C_8H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O) : N \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 2219.

### 3. Hydroxylamine $C_8H_{11}ON$ .

1. **3-Hydroxylamino-1,2-dimethyl-benzol, 3-Hydroxylamino-o-xylol, N-[2,3-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin, β-[2,3-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-1,2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 367) durch Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak in alkoholisch-wässriger Lösung (BAMBERGER, RISING, *A.* 316, 287). — Blättchen. F: 74°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in

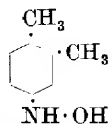


<sup>1)</sup> Zu dieser Benennung vgl. BAMBERGER, *B.* 31, 577.

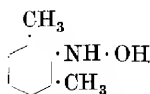
<sup>2)</sup> Zu dieser Benennung vgl. HANTZSCH, *B.* 31, 183.

Petroläther (B., R., A. 316, 287). — Liefert mit 3-Nitroso-1.2-dimethyl-benzol in alkoh. Lösung 2.3.2'.3'-Tetramethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2207) (B., R., A. 316, 257). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Syst. No. 2240) (B., R., A. 316, 270, 276).

2. **4-Hydroxylamino-1.2-dimethyl-benzol, 4-Hydroxylamino-o-xylol, N-[3.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin,  $\beta$ -[3.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Nitro-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 368) mit Zinkstaub und Salmiak in alkoholisch-wäßriger Lösung bei 65–70° (BAMBERGER, RISING, A. 316, 284). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 101°; sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Ligroin und Benzol, sehr wenig in Petroläther (B., R., A. 316, 285). Geht bei mehrstündigem Kochen mit Ligroin in ein Gemisch von 3.4.3'.4'-Tetramethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2207) und 4-Amino-1.2-dimethyl-benzol (Bd. XII, S. 1103) über (B., R., A. 316, 285). Liefert durch Selbstzersetzung oder bei der Einw. auf 4-Nitroso-1.2-dimethyl-benzol in alkoh. Lösung 3.4.3'.4'-Tetramethyl-azoxybenzol (B., R., A. 316, 286). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Syst. No. 2240) (B., R., A. 316, 270, 276).

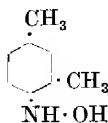


3. **2-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-benzol, 2-Hydroxylamino-m-xylol, N-[2.6-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin,  $\beta$ -[2.6-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Nitro-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 378) mit Zinkstaub in heißer wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Salmiak (v. PECHMANN, NOLD, B. 31, 560; BAMBERGER, RISING, A. 316, 295). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98° (v. P., N.), 98,5° (BA., R.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Wasser, Petroläther und Ligroin (BA., R., A. 316, 297). Löst sich ohne Zersetzung in verd. Salzsäure (BA., R.). — Wird in wäßr. Lösung durch Luft hauptsächlich zu 2-Nitroso-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 377) oxydiert; daneben entstehen unter Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd 2-Amino-1.3-dimethyl-benzol (Bd. XII, S. 1107) (BA., B. 33, 115; 121; BA., R., A. 316, 298, 299), 2-Amino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 633) und wahrscheinlich etwas 2.5-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 911) (BA., R.). Bei Gegenwart von Natriumhydroxyd entsteht bei der Oxydation in wäßr. Lösung durch Luft neben reichlichen Mengen Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls hauptsächlich 2-Nitroso-1.3-dimethyl-benzol, außerdem anscheinend, in geringer Menge, 2.5-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol (BA., R.). Ist gegen Natronlauge bei Luftabschluß beständig (BA., BRADY, B. 33, 273; BA., R., A. 316, 308). Liefert beim Behandeln mit eiskalter, stark verdünnter Schwefelsäure unter Luftzutritt oder -abschluß hauptsächlich 2-Amino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol und daneben 2-Nitroso-1.3-dimethyl-benzol, 2-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 2-Amino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 821), 4,4'-Diamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyläther (Bd. XIII, S. 634) und 2.5-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol (BA., R., A. 316, 299). Zum Mechanismus dieser Reaktion vgl. BA., B. 33, 3600; 34, 61. Liefert beim Stehen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure 2-Amino-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 634) und ein bei 139,5–140,5° schmelzendes Produkt der Zusammensetzung  $C_9H_{12}O_2$ <sup>1)</sup> (BA., B. 36, 2039). Gibt erst nach lange andauerndem Kochen mit 2-Nitroso-1.3-dimethyl-benzol in alkoh. Lösung geringe Mengen des 2.6.2'.6'-Tetramethyl-azoxybenzols (Syst. No. 2207) (BA., B. 33, 114 Anm. 2; BA., R., A. 316, 265). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Syst. No. 2240) (BA., R., A. 316, 270, 275).



**N,N'-Bis-[2.6-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim**  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH \cdot CH \cdot N(:O) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  bzw.  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \cdot \text{>O} \cdot CH \cdot HC \cdot \text{>O} \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  s. Syst. No. 4620.

4. **4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-benzol, 4-Hydroxylamino-m-xylol, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin,  $\beta$ -[2.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Nitro-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 378) in verd. Alkohol mit Zinkstaub bei Gegenwart von Salmiak (v. PECHMANN, NOLD, B. 31, 559; BAMBERGER, BRADY, B. 33, 3642). — Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 66° (v. P., N.), 64,5° (BA., BR.). Leicht löslich außer in Petroläther und Ligroin (v. P., N.; BA., BR.). — Beim Leiten von Luft durch eine Lösung oder Suspension in Wasser entstehen 2.4.2'.4'-Tetramethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2207) und sehr wenig 4-Amino-1.3-dimethyl-



<sup>1)</sup> Zur Frage der Konstitution dieser Verbindung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BAMBERGER, B. 51, 631.

benzol (Bd. XII, S. 1111). Heiße verdünnte Schwefelsäure erzeugt 2,5-Dioxy-1,4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 915), 4-Amino-1,3-dimethyl-benzol, 2,4,2',4'-Tetramethyl-azoxybenzol, 2,4-Dimethyl-chinol (Bd. VIII, S. 22) und 5-Amino-2-oxy-1,4-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 634) (BA., BR., B. 33, 3644). Durch kalte verdünnte Schwefelsäure wird neben anderen Produkten hauptsächlich 2,4-Dimethyl-chinol gebildet (BA., BR.). Über den Mechanismus der Reaktion mit Schwefelsäure vgl. BA., B. 33, 3600; 34, 61. Bei 3-stdg. Erhitzen von N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (30 Vol. Alkohol auf 1 Vol. Schwefelsäure) auf dem Wasserbad bilden sich 2,4-Dimethyl-chinol-äthyläther (Bd. VIII, S. 23), 4,6-Diäthoxy-1,3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 913), 4-Oxy-6-äthoxy-1,3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 912), 4-Oxy-1,3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 486), 2,4,2',4'-Tetramethyl-azobenzol (Syst. No. 2098), 2,4,2',4'-Tetramethyl-azoxybenzol, etwas 2,5-Dioxy-1,4-dimethyl-benzol und andere Produkte (BA., B. 40, 1894, 1910, 1916). Arbeitet man mit absol. Alkohol und einem Gemisch von rauchender und konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung, so entstehen 2,4-Dimethyl-chinol-äthyläther-imid (Bd. VIII, S. 24), 2,4-Dimethyl-chinol-äthyläther, 2,4-Dimethyl-chinol, 4-Oxy-1,3-dimethyl-benzol, 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenyl (Bd. VI, S. 1015), 2,5-Diäthoxy-1,4-dimethyl-benzol, 2,4,2',4'-Tetramethyl-azoxybenzol, p-Xylochinon (Bd. VII, S. 658) und andere Produkte (BA., B. 40, 1918, 1920). Bei Einw. von Formaldehyd entsteht N,N'-Methylen-bis-[N-(2,4-dimethyl-phenyl)-hydroxylamin] (s. u.) (BA., DESTRAZ, B. 35, 1882). N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin liefert mit 4-Nitroso-1,3-dimethyl-benzol in alkoh. Lösung 2,4,2',4'-Tetramethyl-azoxybenzol (BA., RISING, A. 316, 257; BA., BR., B. 33, 3644). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Syst. No. 2240) (BA., R., A. 316, 270, 275).

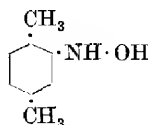
**N,N'-Methylen-bis-[N-(2,4-dimethyl-phenyl)-hydroxylamin]**, Bis-[N-(2,4-dimethyl-phenyl)-hydroxylamino]-methan  $C_{17}H_{23}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(OH)]_2CH_2$ . B. Aus N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin und Formaldehyd (BAMBERGER, DESTRAZ, B. 35, 1882). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 128—129°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid und mit Kupferacetat keine Färbung. Beim Schütteln mit wasserfreiem Kupfersulfat und Natriumacetat in Alkohol entsteht das nicht näher beschriebene N-Oxy-N,N'-bis-[2,4-dimethyl-phenyl]-formamidin.

**N,N'-Bis-[2,4-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim**  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH:CH:N(:O) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  bzw.  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH:HC \begin{smallmatrix} \diagdown O \\ \diagup \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  s. Syst. No. 4620.

**5. 2-Hydroxylamino-1,4-dimethyl-benzol, eso-Hydroxylamino-p-xylol, N-[2,5-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin, β-[2,5-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Nitro-1,4-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 387)

in alkoholisch-wässriger Lösung mit Zinkstaub und Salmiak bei 60—70° (BAMBERGER, RISING, A. 316, 289) oder mit Zinkstaub und Chlorcalcium beim Erhitzen auf Siedetemperatur (LUMIÈRE, SEYEWETZ, Bl. [3] 11, 1042). — Nadeln. F: 91,5° (B., R.), 88—89° (L., S.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, löslicher in heißem Wasser (L., S.), unlöslich in Petroläther (B., R.). Wird durch kochendes Wasser zunächst gelöst, dann aber rasch zersetzt (B., R.). — Gibt in wäbr. Lösung durch Oxydation mit Luft 2,5,2',5'-Tetramethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2207) und 2-Nitroso-1,4-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 387) (B., B. 33, 115). Gibt mit methylalkoholischer Schwefelsäure 5-Amino-2-methoxy-1,4-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 634) (B., FREI, B. 40, 1944), mit äthylalkoholischer Schwefelsäure 5-Amino-2-äthoxy-1,4-dimethyl-benzol (B., F., B. 40, 1941). Zur Einw. von Schwefelsäure vgl. auch B., B. 33, 3600; 34, 61. Bei der Einw. von Formaldehyd entsteht N,N'-Methylen-bis-[N-(2,5-dimethyl-phenyl)-hydroxylamin] (s. u.) neben 2,5,2',5'-Tetramethyl-azoxybenzol (B., B. 33, 953). Liefert mit 2-Nitroso-1,4-dimethyl-benzol in alkoh. Lösung 2,5,2',5'-Tetramethyl-azoxybenzol (B., R., A. 316, 257, 290). Mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Syst. No. 2240) (B., R., A. 316, 270, 274). Bei der Einw. von Diazomethan entsteht N,N'-Methylen-bis-[N-(2,5-dimethyl-phenyl)-hydroxylamin] neben 2,5,2',5'-Tetramethyl-azoxybenzol (B., TSCHIRNER, B. 33, 958).

**N,N'-Methylen-bis-[N-(2,5-dimethyl-phenyl)-hydroxylamin]**, Bis-[N-(2,5-dimethyl-phenyl)-hydroxylamino]-methan  $C_{17}H_{23}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(OH)]_2CH_2$ . B. Aus N-[2,5-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin (s. o.) und Formaldehyd in eiskalter alkoholischer Lösung, oder Diazomethan in Äther, neben geringen Mengen 2,5,2',5'-Tetramethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2207) (BAMBERGER, B. 33, 953; B., TSCHIRNER, B. 33, 958). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 125° (B.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, Petroläther; in kalten verdünnten Mineralsäuren löslich unter Salzbildung (B.). — Bei 5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht N,N'-Bis-



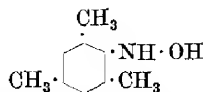
[2.5-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) neben 2-Amino-1.4-dimethyl-benzol und 2.5.2'.5'-Tetramethyl-azoxybenzol (B., DESTRAZ, B. 35, 1881). Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgame entstehen 2-Amino-1.4-dimethyl-benzol (Bd. XII, S. 1135) und 2-Methylamino-1.4-dimethyl-benzol (Bd. XII, S. 1136) (B., D.). Bei achttägigem Schütteln in alkoh. Lösung mit wasserfreiem Kupfersulfat und Natriumacetat entsteht N-Oxy-N,N'-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-formamidin (s. u.) (B., D.). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Chinongeruch, dann Formaldehydgeruch auf, und die Flüssigkeit enthält 5-Amino-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 634); mit siedender Salzsäure entsteht 5-Chlor-2-amino-1.4-dimethyl-benzol (Bd. XII, S. 1139) (B., B. 33, 954).

N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-isobenzaldoxim  $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bezw.  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4194.

N,N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  bezw.  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  s. Syst. No. 4620.

N-Oxy-N,N'-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-formamidin  $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  bezw. desmotrope Formen<sup>1)</sup>. B. Beim Schütteln von N,N'-Methylen-bis-[N-(2.5-dimethyl-phenyl)-hydroxylamin] (S. 30) mit wasserfreiem Kupfersulfat und Natriumacetat in alkoh. Lösung (BAMBERGER, DESTRAZ, B. 35, 1880). —  $Cu(C_{17}H_{19}ON_2)_2$ . Hellrotbraunes Krystallpulver; schmilzt noch nicht bei 300° (B. D.).

#### 4. 2-Hydroxylamino-1.3.5-trimethyl-benzol, *eso*-Hydroxylamino-mesitylen, N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin, $\beta$ -[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin



$C_9H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Man versetzt eine Lösung von 10 g 2-Nitro-1.3.5-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 410) in 50 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser mit 1 g festem Salmiak, erhitzt fast zum Sieden und trägt dann innerhalb 5—6 Minuten unter fortwährendem Schütteln 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein, dann schüttelt man noch 1—2 Minuten, kühlt ab, saugt vom Zinkschlamm ab und fällt im Filtrat das N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin durch Eiswasser (BAMBERGER, RISING, B. 33, 3626; vgl. v. PECHMANN, NOLD, B. 31, 561). — Nadeln. Sintert, in ein auf 105° vorgeheiztes Bad gebracht, bei 112° und schmilzt bei 116°; leicht löslich außer in Petroläther und kaltem Wasser (B., R., B. 33, 3627). — Zersetzt sich beim Liegen an der Luft unter Bildung von Mesidin (Bd. XII, S. 1160), *eso*-Nitroso-mesitylen (Bd. V, S. 410), *eso*-Nitro-mesitylen und Azomesitylen (Syst. No. 2099); dieselben Zersetzungsprodukte entstehen beim Erwärmen der benzolischen Lösung des N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamins (B., R., B. 33, 3628). Beim Kochen der wäßr. Lösung tritt außerdem 2.4.6-Trimethyl-chinol (Bd. VIII, S. 26) auf (B., R., B. 33, 3628). N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin liefert bei der Oxidation der wäßr. Lösung mit Luft *eso*-Nitroso-mesitylen neben wenig Mesidin (B., B. 33, 114, 121). Gibt in verdünnt alkoholischer Lösung mit einer stark verdünnten eiskühlten wäßrigen Lösung der berechneten Menge Eisenchlorid *eso*-Nitroso-mesitylen (B., R., B. 33, 3632). Bei der Einw. von kalter verdünnter Schwefelsäure entstehen *eso*-Nitroso-mesitylen, Mesidin und 2.4.6-Trimethyl-chinol; letzteres wird bei Verwendung warmer Schwefelsäure in 3.6-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 931) umgelagert (B., R., B. 33, 3629). Mechanismus dieser Reaktion: B., B. 33, 3600; 34, 61. Ätzlauge greifen bei Luftausschluß nur langsam an; es bilden sich *eso*-Nitro- und *eso*-Nitroso-mesitylen und Mesidin (B., R., B. 33, 3629). N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin bildet mit Benzoldiazoniumchlorid kein Hydroxytriazin-derivat (B., R., B. 33, 3631; A. 316, 271). Auch mit *eso*-Nitroso-mesitylen erfolgt keine Reaktion (B., R., A. 316, 266; B. 33, 3635).

N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-isobenzaldoxim  $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bezw.  $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$  und im Benzalrest substituierte Derivate s. Syst. No. 4194.

N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-isoanisaldoxim  $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bezw.  $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4221.

N-Anilinoformyl-N-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-hydroxylamin, N'-Oxy-N-phenyl-N'-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-harnstoff  $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in Benzol (BAMBERGER, RISING, B. 33, 3630). — Nadeln. Schmilzt, schnell erhitzt, bei 116° unter Zersetzung.

<sup>1)</sup> Vgl. BAMBERGER, A. 420 [1920], 144, 145.



#### 4. Monohydroxylamin $C_nH_{2n-11}ON$ .

**1-Hydroxylamino-naphthalin, N-[ $\alpha$ -Naphthyl]-hydroxylamin**  $C_{10}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) mit Zinkstaub in verd. Alkohol bei Gegenwart von Calciumchlorid (WOHL, D. R. P. 84138; *Frdl.* 4, 44; BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55., 299; SCHEIBER, *B.* 37, 3057) oder bei Gegenwart von Salmiak (WACKER, *A.* 317, 380). Man sättigt eine Lösung von 20 g 1-Nitro-naphthalin in 500 ccm Alkohol mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff, läßt einen Tag stehen und fällt dann durch Eintragen der Lösung in kaltes Wasser (1200 ccm) oder in Kochsalzlösung (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* 41, 1937). — Krystalle mit 1  $H_2O$ ; verliert das Krystallwasser im Vakuum-exsiccator (Wl., K.). Schmilzt wasserhaltig und wasserfrei bei 79° (Wl., K.). Etwas löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln (SCH., *B.* 37, 3057). Kryoskopisches Verhalten in  $\alpha$ -Naphthylamin: BRUNI, *R. A. L.* [5] 11 II, 190. — Ist, vor Licht geschützt, wochenlang haltbar (Wl., K.). Beim Schmelzen von N-[ $\alpha$ -Naphthyl]-hydroxylamin auf dem Wasserbade an der Luft entsteht  $\alpha,\alpha'$ -Azoxynaphthalin (Syst. No. 2210) (WACKER, *A.* 317, 381). Gibt bei der Oxydation mit wasserfreiem Silberoxyd in trockenem Äther in Gegenwart von entwässertem Kupfersulfat oder Natriumsulfat 1-Nitroso-naphthalin (Wl., K.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung (SCH., *B.* 37, 3057). Liefert beim Behandeln mit schwefliger Säure Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 739) (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55, 299). Mit Aldehyden entstehen Verbindungen der Formel  $C_{10}H_7 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} CH \cdot R$  (SCH., *B.* 37, 3057). So erhält man z. B. mit Benzaldehyd beim Erwärmen auf dem Wasserbade N- $\alpha$ -Naphthyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (SCH., *J. pr.* [2] 78, 75). Gibt mit Benzoesäureanhydrid in Alkohol 1-Benzamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 680) (SCHEIBER, BRANDT, *J. pr.* [2] 78, 90). Liefert mit Phenylisocyanat in warmem Alkohol N'-Oxy-N-phenyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-harnstoff (SCHEIBER, *J. pr.* [2] 78, 78). Analog verläuft die Reaktion mit p-Tolylisocyanat oder Phenylsenföf (BECKMANN, *J. pr.* [2] 78, 80). — Färbt die Haut rot (Wl., K.).

Verbindung  $C_{26}H_{25}O_2N_2$ . *B.* Wurde manchmal erhalten beim Stehenlassen einer Lösung von N-[ $\alpha$ -Naphthyl]-hydroxylamin in 3 Mol.-Gew. Aceton (BECKMANN, SCHEIBER, *A.* 355, 244; vgl. SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 30). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-isobenzaldoxim**  $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$  und **N- $\alpha$ -Naphthyl-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{17}H_{13}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  s. Syst. No. 4194.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-isosalicylaldoxim**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  s. Syst. No. 4221.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-isoanisaldoxim**  $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4221.

**N-Anilinoformyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-phenyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-harnstoff**  $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-[ $\alpha$ -Naphthyl]-hydroxylamin und Phenylisocyanat in warmem Alkohol (SCHEIBER, *J. pr.* [2] 78, 78). — Weiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 126°. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt.

**N-p-Toluidinoformyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-p-tolyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-harnstoff**  $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-[ $\alpha$ -Naphthyl]-hydroxylamin und p-Tolylisocyanat in Benzol (BECKMANN, *J. pr.* [2] 78, 80). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°.

**N-Anilinothioformyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-phenyl-N'- $\alpha$ -naphthyl-thioharnstoff**  $C_{17}H_{14}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-[ $\alpha$ -Naphthyl]-hydroxylamin und Phenylsenföf in Benzol (BECKMANN, *J. pr.* [2] 78, 80). — Warzenförmige Krystalle. F: 119°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung schwarz.

#### 5. Monohydroxylamin $C_nH_{2n-13}ON$ .

**$\alpha$ -Hydroxylamino-diphenylmethan, N-[Diphenylcarbin]-hydroxylamin, N-Benzhydryl-hydroxylamin,  $\beta$ -Benzhydryl-hydroxylamin**  $C_{13}H_{13}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Man erhitzt im Becherglase 30 g Diphenyl-brom-methan (Bd. V, S. 592) mit 13 g Acetoxim, 30 g Eisessig und 10 g Wasser zum Kochen, engt auf die

<sup>1)</sup> Vgl. die Anmerkung auf S. 6.

Hälfte ein und verdunstet dann auf dem Wasserbade bis zur Abscheidung einer zähen Masse; der noch warme Rückstand wird mit Äther und Wasser aufgenommen; die wäbr. Lösung verdampft man auf dem Wasserbade, wäscht den Rückstand mit Äther, löst hierauf in Wasser und fällt durch neutrales oxalsaures Ammonium; das gefällte Oxalat wird aus 90%igem Alkohol umkrystallisiert und dann durch Sodalösung und Äther zerlegt (PLATNER, A. 278, 364). — Prismen (aus Äther). F: 78°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert mit  $\text{HNO}_2$  Benzhydrylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219), das leicht weiter in „Bisnitrosylbenzhydryl“  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}]_2\text{N}_2\text{O}_2$  (s. bei Benzhydrylnitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219) übergeht. —  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON} + \text{HCl}$ . Nadeln (aus 90%igem Alkohol). Erweicht bei 169° und schmilzt bei 172°. — Oxalat  $2\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadeln (aus 90%igem Alkohol). Erweicht bei 167° und schmilzt bei 171°.

**O-Benzyl-N-benzhydryl-hydroxylamin,  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -benzhydryl-hydroxylamin**  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ON} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Beim Schmelzen von 5,2 g Diphenyl-brommethan (Bd. V, S. 592) mit 5,17 g O-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440); man übergießt das entstandene Produkt mit Wasser, schüttelt mit Äther aus und leitet in die äther. Lösung trocknen Chlorwasserstoff; hierbei fällt das salzsaure Salz aus (PLATNER, A. 278, 363). —  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ON} + \text{HCl}$ . Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 193—194,5°.

**N-Nitroso-N-benzhydryl-hydroxylamin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{NO}$  s. Benzhydrylnitrosohydroxylamin, Syst. No. 2219.

## 6. Monohydroxylamine $\text{C}_n\text{H}_{2n-21}\text{ON}$ .

**1.  $\alpha$ -Hydroxylamino-triphenylmethan, N-[Triphenylcarbin]-hydroxylamin,  $\beta$ -[Triphenylcarbin]-hydroxylamin**  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . B. Aus Triphenylchlormethan (Bd. V, S. 700) und überschüssigem Hydroxylamin in Methylalkohol und Benzol (MOTHWURF, B. 37, 3152). — Vierseitige Prismen mit aufgesetzter Pyramide (aus Benzol + Petroläther). F: 124—135°. Schwache Base. Reduziert FEHLINGSche Lösung. — Hydrochlorid. Nadeln.

**N,N(?) - Bis - [triphenylcarbin] - hydroxylamin,  $\beta,\beta(?)$  - Bis - [triphenylcarbin]-hydroxylamin**  $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{ON} = [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]_2\text{N} \cdot \text{OH}(?)$ . B. Aus Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) und essigsauerm Hydroxylamin [dargestellt durch Behandeln von salzsaurem Hydroxylamin mit einer Lösung von Kaliumacetat in Eisessig und Abfiltrieren des gebildeten Kaliumchlorids] (BAEYER, VILLIGER, B. 35, 3017; MOTHWURF, B. 37, 3150). Aus freiem Hydroxylamin oder N-[Triphenylcarbin]-hydroxylamin und überschüssigem Triphenylchlormethan (M., B. 37, 3151). — Tafeln (aus Benzol). F: 184° (M.). Krystallisiert aus Methylalkohol mit 1 Mol. Methylalkohol und schmilzt dann bei 182° (M.). Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sonst schwer löslich, fast unlöslich in Alkohol (M.). Zeigt weder saure noch basische Eigenschaften (M.). Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht (M.). Nicht acylierbar (M.). Spaltet mit siedender Salzsäure oder kalter konzentrierter Schwefelsäure leicht Hydroxylamin ab (M.).

**O oder N - Acetyl - N - [triphenylcarbin] - hydroxylamin,  $\alpha$  oder  $\beta$  - Acetyl -  $\beta$  - [triphenylcarbin]-hydroxylamin**  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{ON}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ . B. Durch Eindunstenlassen einer Lösung von N-[Triphenylcarbin]-hydroxylamin in Acetanhydrid (M., B. 37, 3152). — Sechsseitige Säulen (aus Petroläther). F: 98—102°. Löslich in Petroläther. — Reduziert FEHLINGSche Lösung erst nach Spaltung mit Säuren.

**2.  $\alpha$ -Hydroxylamino-4,4',4''-trimethyl-triphenylmethan, N-[Tri-p-tolyl-carbin]-hydroxylamin,  $\beta$ -[Tri-p-tolyl-carbin]-hydroxylamin**  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ON} = (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . B. Aus Tri-p-tolyl-chlormethan (Bd. V, S. 713) und Hydroxylamin in Benzol und Methylalkohol (M., B. 37, 3161). — Prismen. F: 103—105° (unkorr.). Leicht löslich, außer in Petroläther und Alkohol. Bräunt sich an der Luft. Stark säureempfindlich. Reduziert FEHLINGSche Lösung.

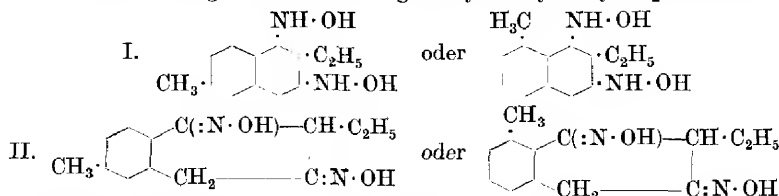
**N,N(?) - Bis - [tri-p-tolyl-carbin] - hydroxylamin,  $\beta,\beta(?)$  - Bis - [tri-p-tolyl-carbin]-hydroxylamin**  $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{ON} = [(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}]_2\text{N} \cdot \text{OH}(?)$ . B. Aus überschüssigem Tri-p-tolyl-chlormethan und Hydroxylamin in Benzol und Methylalkohol (M., B. 37, 3161). — Nadeln (aus Petroläther). F: 155° (unkorr.). Reduziert FEHLINGSche Lösung erst nach Spaltung mit Säuren.

**O oder N - Acetyl - N - [tri-p-tolyl-carbin] - hydroxylamin,  $\alpha$  oder  $\beta$  - Acetyl - [ $\beta$ -tri-p-tolyl-carbin]-hydroxylamin**  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ON}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ . B. Durch Erwärmen von N-[Tri-p-tolyl-carbin]-hydroxylamin mit Acetanhydrid (M., B. 37, 3161). — Kurze, vierseitige Säulen (aus Benzol). F: 157° (unkorr.). Reduziert FEHLINGSche Lösung erst nach der Spaltung mit Säuren.

## B. Dihydroxylamine.

### 1. Dihydroxylamin $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ .

**Bis-hydroxylamino-methyl-äthyl-naphthalin**  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ , s. Formulierung I, bzw. **Dioximino-methyl-äthyl-naphthalintetrahydrid**  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ , s. Formulierung II. B. Durch 2-stdg. Erhitzen von 3 g Dioxo-methyl-äthyl-naphthalin bzw. Dioxo-



methyl-äthyl-naphthalintetrahydrid (Bd. VI, S. 988) mit 5 g salzsaurem Hydroxylamin und 8 g Natriumacetat in 20 cem Eisessig auf 100° (BÉHAL, AUGER, *Bl. [3]* 3, 124). — Nadeln (aus Eisessig). Schwärzt sich von 200° an und schmilzt gegen 235°.

### 2. Dihydroxylamine $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ .

**1. 4,4'-Bis-hydroxylamino-diphenyl, [Diphenylen-(4,4')] -di-hydroxylamin**  $C_{12}H_{12}O_2N_2 = HO·NH·C_6H_4·C_6H_4·NH·OH$ . B. Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von p-Hydroxylamino-benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2204) mit Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B. 20*, 2477). — Erstarrt nach mehreren Monaten zu blättrigen Krystallen (O. FISCHER, *B. 32*, 248). Mit Wasserdämpfen flüchtig (O. F., H.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (O. F., H.). Wird von Zinn und Salzsäure glatt in Benzidin umgewandelt (O. F., H.).

**2. 4,4'-Bis-hydroxylamino-diphenylmethan**  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CH_2(C_6H_4·NH·OH)_2$ .

**4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-N,N'-dioxyd**  $C_{17}H_{22}O_2N_2 = CH_2[C_6H_4·N(O)(CH_3)_2]_2$  und Salze  $C_{17}H_{22}O_2N_2 + 2HAc$  bzw.  $CH_2[C_6H_4·N(CH_3)_2(OH)·Ac]_2$  s. Bd. XIII, S. 242.

### 3. Dihydroxylamin $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ .

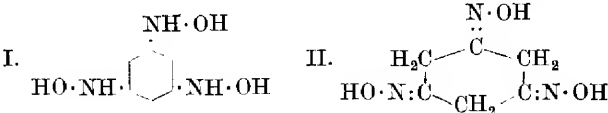
**4,4'-Bis-hydroxylamino-triphenylmethan**  $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5·CH(C_6H_4·NH·OH)_2$ .

**4,4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-N,N'-dioxyd**  $C_{23}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5·CH[C_6H_4·N(O)(CH_3)_2]_2$  und Salze  $C_{23}H_{26}O_2N_2 + 2HAc$  bzw.  $C_6H_5·CH[C_6H_4·N(CH_3)_2(OH)·Ac]_2$  s. Bd. XIII, S. 276.

## C. Trihydroxylamine.

### 1. Trihydroxylamine $C_nH_{2n-3}O_3N_3$ .

**1. 1.3.5-Tris-hydroxylamino-benzol bzw. Cyclohexantrioxim-(1.3.5), „Phloroglucintrioxim“**  $C_6H_3O_3N_3$ , Formel I bzw. II. B. Man versetzt die Lösung von 1 Tl. krystallisiertem Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) in 45 Tln. Wasser mit 1½ Tln. salzsaurem Hydroxylamin und 1½ Tln. Kaliumcarbonat und läßt das Gemisch in

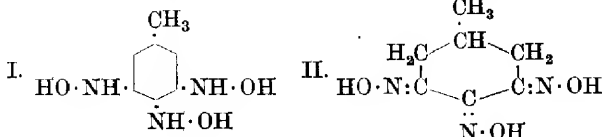


einem verstopften Gefäße im Dunkeln bei 0° 4—5 Tage stehen; der nach den ersten 12 Stdn. gebildete Niederschlag von braunen Flocken wird beseitigt (BAEYER, *B.* 19, 159). — Sandiges Krystallpulver, farblose Warzen (aus Aceton). Färbt sich bei 140° schwarz und explodiert bei 155°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Chloroform und Aceton. Löst sich in Alkalien und Säuren. Färbt einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspan nach einiger Zeit gelbrot.

## 2. 3.4.5-Tris-hydroxylamino-1-methyl-benzol, 3.4.5-Tris-hydroxylamino-toluol bezw. 1-Methyl-cyclohexantrioxim-(3.4.5) $C_7H_{11}O_3N_3$ ,

Formel I bezw. II. *B.* Aus

3.5-Bis-hydroxylamino-4-oxy-1-methyl-benzol (S. 37) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbade (BORSCHKE, *C.* 1909 II, 1550). — Farbloser Sirup. — Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin das 3.5-Dibenzoat (s. u.).



Sirup. — Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin das 3.5-Dibenzoat (s. u.).

3.5-Dibenzoat  $C_{21}H_{15}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot NH \cdot OH$  bezw.

$CH_3 \cdot HC < \begin{matrix} CH_2 \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \\ CH_2 \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \end{matrix} > C \cdot N \cdot OH$ . *B.* Aus 3.4.5-Tris-hydroxylamino-1-methyl-benzol mit Benzoylchlorid und Pyridin unter Eiskühlung (BORSCHKE, *C.* 1909 II, 1550). — Farblose Nadelchen (aus Essigester). Schmilzt bei 175° nach vorhergehender Dunkelfärbung. Ziemlich leicht löslich in warmem Essigester.

## 2. Trihydroxylamin $C_nH_{2n-19}O_3N_3$ .

4.4'.4''-Tris-hydroxylamino-triphenylmethan  $C_{19}H_{19}O_3N_3 = CH(C_6H_4 \cdot NH \cdot OH)_3$ .

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-N.N'.N''-trioxyd  $C_{25}H_{31}O_3N_3 = CH[C_6H_4 \cdot N(O)(CH_3)_2]_3$  und Salze  $C_{25}H_{31}O_3N_3 + 3HAc$  bezw.  $CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot Ac]_3$  s. Bd. XIII, S. 315.

## D. Oxy-hydroxylamine.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole bezw. Phenole und Hydroxylamine sind.)

### Hydroxylaminoderivate der Monoxy-Verbindungen.

#### a) Hydroxylaminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$ .

1. Hydroxylaminoderivate des Oxybenzols  $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 110).

3-Hydroxylamino-1-äthoxy-benzol, 3-Hydroxylamino-phenetol, N-[3-Äthoxyphenyl]-hydroxylamin  $C_8H_{11}O_2N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Man gibt im Lauf von 15 Minuten 9,6 g Zinkstaub bei 65—70° zu einer Lösung von 6 g 3-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 224) in 8 cem Alkohol und 6 cem 2n-Ammoniumchloridlösung (CZERKIS, Dissertat. [Basel 1902], S. 68). — Nadeln (aus wenig Benzol + Petroläther). F: 61—61,5° (korr.) (Cz.; BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] 68, 476 Anm.).

4-Hydroxylamino-1-methoxy-benzol, 4-Hydroxylamino-anisol, N-[4-Methoxyphenyl]-hydroxylamin  $C_7H_9O_2N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Man löst 15,3 g 4-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 230) in 60 cem Alkohol, vermischt mit einer Lösung von 2 g Salmiak in 50 cem Wasser und versetzt die 65° warme Flüssigkeit mit 15 g Zinkstaub; nach 3 Minuten saugt man ab und wäscht mit 50 cem heißem Alkohol nach; aus dem Filtrat krystallisiert

das 4-Hydroxylamino-anisol beim Abkühlen in einer Kältemischung aus (RISING, *B.* 37, 43). — Weiße Schuppen oder Nadeln. F: ca. 98°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Benzol, schwer in Petroläther, kaltem Benzol und kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von 4-Nitroso-anisol und 4,4'-Azoxyanisol.

**4-Hydroxylamino-1-äthoxy-benzol, 4-Hydroxylamino-phenetol, N-[4-Äthoxy-phenyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{11}O_2N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Nitro-phenetol Bd. VI, S. 231) wie bei der Darstellung des 4-Hydroxylamino-anisols (S. 35) (RISING, *B.* 37, 45). — Weiße Schuppen. F: 91,5—92°. Löslichkeit ähnlich der des 4-Hydroxylamino-anisols. Sehr leicht zersetzlich.

**N-[4-Methoxy-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bezw.  $C_6H_5 \cdot HC \searrow O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4194.

**N-[4-Benzoyloxy-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot HC \searrow O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4194.

**N,N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-glyoxaldiisoxim**  $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N(O):CH:CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  bezw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot N \searrow O \cdot CH:HC \searrow O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OH$  s. Syst. No. 4620.

**N-[4-Methoxy-phenyl]-isoanisaldoxim**  $C_7H_5O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bezw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4221.

**N-[4-Äthoxy-phenyl]-isoanisaldoxim**  $C_{16}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  bezw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  s. Syst. No. 4221.

**2,6-Bis-hydroxylamino-1-oxy-benzol, 2,6-Bis-hydroxylamino-phenol** bezw. **Cyclohexanon-(2)-dioxim-(1,3), 2-Keto-1,3-diisonitroso-hexamethylen**  $C_6H_8O_3N_2$ , Formel I bezw. II. *B.* Auf 0° abgekühltes Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) wird allmählich mit Amylnitrit und Acetylchlorid versetzt (BORSCHÉ, *C.* 1909 II, 1549). — Gelbe, an der Luft verwitternde Nadeln (aus verd. Methylalkohol). Schmilzt oberhalb 200° unter starkem Aufschäumen. — Leicht löslich mit gelber bis rotgelber Farbe in Alkalilauge; wird durch längeres Kochen damit anscheinend nicht verändert. Wird durch Kochen in wäßriger oder alkoholischer Lösung zersetzt, besonders in Gegenwart von Essigsäure oder freien Mineralsäuren. Gibt mit Benzoylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol eine Verbindung  $C_{20}H_{22}O_5N_3(?)$  (s. u.), dagegen mit Benzoylchlorid in Pyridin die Verbindung  $C_{20}H_{16}O_5N_2$  (s. u.). Gibt mit o-Phenylendiamin in Alkohol auf dem Wasserbade 1-Oximino-1,2,3,4-tetrahydro-phenazin (Syst. No. 3570). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade das Tris-phenylhydrazon des Cyclohexantrions-(1,2,3) (Syst. No. 1976).

Verbindung  $C_{20}H_{22}O_5N_3(?)$ . *B.* Aus Cyclohexanon-(2)-dioxim-(1,3) mit Benzoylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (BORSCHÉ, *C.* 1909 II, 1549). — Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). F: 92—93°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Benzoesäure, Ammoniak und ein schweres gelbliches Öl.

Verbindung  $C_{20}H_{16}O_5N_2$ . *B.* Aus Cyclohexanon-(2)-dioxim-(1,3) mit Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHÉ, *C.* 1909 II, 1550). — Gelbliche Nadeln (aus 80 Tln. Essigsäure). F: 170—172° (Aufschäumen). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge.

## 2. Hydroxylaminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_7H_8O$ .

1. **Hydroxylaminoderivate des 3-Oxy-1-methyl-benzols**  $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 373).

**2,4-Bis-hydroxylamino-3-oxy-1-methyl-benzol** bezw. **1-Methyl-cyclohexanon-(3)-dioxim-(2,4)**  $C_7H_{10}O_3N_2$ . Formel I bezw. II. *B.* Entsteht neben Bisnitrosopulegon (Bd. VII, S. 83) beim Eintragen von 10 Tropfen konz. Salzsäure in ein Gemisch von 50 g Pulegon (Bd. VII, S. 81) mit 25 g Isoamylnitrit und 50 g Ligroin (BAEYER, PRENTICE, *B.* 29, 1081, 1083). — Krystalle (aus verdunstendem Eisessig). Bräunt sich von 170° ab, zersetzt sich bei 190°. Löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Hydroxylamin eine Verbindung  $C_7H_8O_2N_3$  (Syst. No. 4546).

**Diacetat**  $C_{11}H_{14}O_6N_2 = C_7H_8O_3N_2(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Man kocht 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-dioxim-(2.4) (S. 36) mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, PRENTICE, *B.* **29**, 1083). — Strohfarbene Nadeln (aus Chloroform durch Ligroin). F: 125—130°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin.

**2. Hydroxylaminoderivate des 4-Oxy-1-methyl-benzols**  $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 389).

**1<sup>1</sup>-Hydroxylamino-4-methoxy-1-methyl-benzol, N-[4-Methoxy-benzyl]-hydroxylamin, N-Anisyl-hydroxylamin,  $\beta$ -Anisyl-hydroxylamin**  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus (nicht näher beschriebenen) N-Anisyl-isobenzaldoxim durch Spaltung mit heißer Salzsäure; man zerlegt es in wäßr. Lösung mit Natriumcarbonat (BECKMANN, KÖNIG, *J. pr.* [2] **56**, 80). — Blättchen (aus wenig Alkohol). F: 76°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. — Reagiert mit Fehling'scher Lösung schon in der Kälte. —  $C_8H_{11}O_2N + HCl$ . Nadelchen (aus wenig Alkohol mit Äther). F: 167°.

**O.N-Dibenzoyl-N-anisyl-hydroxylamin**  $C_{22}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Anisyl-hydroxylamin mit Benzoylchlorid und wäßr. Alkalilauge (BECKMANN, KÖNIG, *J. pr.* [2] **56**, 83; vgl. *B.*, **26**, 2631). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64° (*B.*, *K.*).

**N-Anilinoformyl-N-anisyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-phenyl-N'-anisyl-harnstoff**  $C_{15}H_{19}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Anisyl-hydroxylamin und Phenylisocyanat in Benzol (*B.*, *K.*, *J. pr.* [2] **56**, 81). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther, Naphthalin und Phenol. Leicht löslich in Alkalilauge.

**O-Methyl-N-anilinoformyl-N-anisyl-hydroxylamin, N'-Methoxy-N-phenyl-N'-anisyl-harnstoff**  $C_{16}H_{21}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von N'-Oxy-N-phenyl-N'-anisyl-harnstoff mit Methyljodid und Natrium-methylat in Methylalkohol (*B.*, *K.*, *J. pr.* [2] **56**, 81). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 105°.

**O-Äthyl-N-anilinoformyl-N-anisyl-hydroxylamin, N'-Äthoxy-N-phenyl-N'-anisyl-harnstoff**  $C_{17}H_{23}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung. — F: 92° (*B.*, *K.*, *J. pr.* [2] **56**, 82).

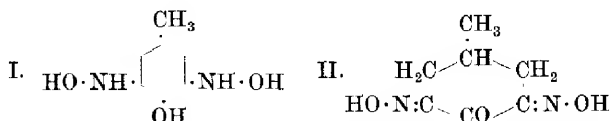
**O-Benzyl-N-anilinoformyl-N-anisyl-hydroxylamin, N'-Benzyl-oxy-N-phenyl-N'-anisyl-harnstoff**  $C_{22}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N'-Oxy-N-phenyl-N'-anisyl-harnstoff (s. o.) in Methylalkohol mit Benzylchlorid und Natriummethylat (*B.*, *K.*, *J. pr.* [2] **56**, 82). Aus N'-Benzyl-oxy-N-phenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 377) in Alkohol mit Anisylchlorid (Bd. VI, S. 403) und Natriumäthylat (*B.*, *K.*). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 85°.

**N-Anilinoformyl-O-benzoyl-N-anisyl-hydroxylamin, N'-Benzyl-oxy-N-phenyl-N'-anisyl-harnstoff**  $C_{22}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N'-Oxy-N-phenyl-N'-anisyl-harnstoff (s. o.) in alkal. Lösung (*B.*, *K.*, *J. pr.* [2] **56**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

**O-Anilinoformyl-N-benzoyl-N-anisyl-hydroxylamin**  $C_{22}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man behandelt O.N-Dibenzoyl-N-anisyl-hydroxylamin (s. o.) folgeweise mit Natriumalkoholat und Phenylisocyanat (*B.*, *K.*, *J. pr.* [2] **56**, 83). — Blättchen. F: 92°.

### 3.5-Bis-hydroxylamino-4-oxy-1-methyl-benzol bezw.

**1-Methyl-cyclohexanon-(4)-dioxim-(3.5)**  $C_7H_{10}O_3N_2$ , Formel I bezw. II. *B.* Man versetzt auf 0° abgekühltes 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 18) allmählich mit Isoamylnitrit und Acetylchlorid (BORSCH, *C.* **1909** II. 1550). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Bräunt sich von 180° ab, zersetzt sich plötzlich bei 208°. — Gegen Alkalien verhältnismäßig beständig; wird durch Mineralsäuren und Eisessig schnell verändert. Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbad 1-Methyl-cyclohexantrioxim-(3.4.5) (S. 35). Liefert mit salzsaurem Semicarbazid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat das 3.5-Dioxim-4-semicarbazon des 1-Methyl-cyclohexantrions-(3.4.5) (Syst. No. 2084). Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht eine Verbindung  $C_{21}H_{18}O_5N_2$  (S. 38.). Gibt mit o-Phenylendiamin in Alkohol auf dem Wasserbad 4-Oximino-2-methyl-phenazin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3570). Die



Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig bei Zimmertemperatur ergibt das 3.5-Dioxim-4-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexantrions-(3.4.5) (Syst. No. 1976), während mit überschüssigem Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur das Tris-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexantrions-(3.4.5) (Syst. No. 1976) entsteht.

Verbindung  $C_9H_{15}O_3N_2$ . *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4)-dioxim-(3.5) (S. 37) in Pyridin mit Benzoylchlorid (BORSCHKE, *C.* 1909 II, 1550). — Hellgelbe Nadelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 172°. Unlöslich in Alkohol und Chloroform.

**3. Hydroxylaminoderivate des 1'-Oxy-1-methyl-benzols (Benzylalkohols)**  
 $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 428).

**2-Hydroxylamino-1'-oxy-1-methyl-benzol, 2-Hydroxylamino-benzylalkohol**  
 $C_7H_9O_2N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 2-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 447) durch Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak in wäßrig-alkoholischer Lösung (BAMBERGER, *B.* 36, 836). — Weiße Blättchen. *F.*: 104,2—104,7° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, heißem Äther, schwer in kaltem Chloroform, Benzol, Petroläther. — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Kälte. Ist leicht zu 2.2'-Azoxybenzylalkohol (Syst. No. 2212) oxydierbar. Kann durch Sulfomonopersäure sowie durch Eisenchlorid zu 2-Nitroso-benzylalkohol (Bd. VI, S. 447) oxydiert werden. Kondensiert sich mit 2-Nitroso-benzylalkohol zu 2.2'-Azoxybenzylalkohol.

**4-Hydroxylamino-1'-oxy-1-methyl-benzol, 4-Hydroxylamino-benzylalkohol**  
 $C_7H_9O_2N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 450) mit Zinkstaub und wäßr. Calciumchloridlösung (KALLE & Co., D. R. P. 87972; *Frdl.* 4, 49). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Beim Ansäuern, schneller beim gelinden Erwärmen der wäßr. Lösung mit Salzsäure entsteht das salzsaure Salz des polymeren Anhydro-[4-hydroxylamino-benzylalkohols] (s. u.).

Polymerer Anhydro-[4-hydroxylamino-benzylalkohol]  $[C_7H_7ON]_x$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Nitrobenzol (Bd. V, S. 233) durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung an einer Bleikathode in Gegenwart von Formaldehyd bei 5 Volt oder durch allmählichen Zusatz von 20 g Zinkstaub zu einem Gemisch von 10 g Nitrobenzol mit 10 g 40%igem Formaldehyd, 100 g Alkohol und 35 g rauchender Salzsäure (LÖB, *Z. El. Ch.* 4, 430). Aus N-Phenyl-hydroxylamin (S. 2) und Formaldehyd in verd. Salzsäure (KALLE & Co., D. R. P. 87972; *Frdl.* 4, 49). Durch Einw. von kalten verdünnten Säuren auf N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] (S. 7) (K. & Co., D. R. P. 87972). Aus 4-Hydroxylamino-benzylalkohol (s. o.) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (K. & Co., D. R. P. 87972). — Amorph, gelb, schwer löslich (K. & Co., D. R. P. 87972). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser unter Druck, sowie mit verd. Säuren oder Alkalien 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29) (K. & Co., D. R. P. 89601; *Frdl.* 4, 139). Das salzsaure Salz liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin 4.4'.4''-Triamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 313) (K. & Co., D. R. P. 87972) neben einer anderen, nicht näher beschriebenen Base (K. & Co., D. R. P. 93699; *Frdl.* 4, 180). — Hydrochlorid. Ziegelrotes Pulver. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln (K. & Co., D. R. P. 87972).

## b) Hydroxylaminoderivate einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O$ .

**N.N-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-methyl]-hydroxylamin**  $C_{22}H_{19}O_3N = (HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von N-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methyl]-isoformaldoxim (Syst. No. 4190) (BETTI, *G.* 36 I, 390). — Hellgelbe Nadelchen. *F.*: 227° (Zers.), etwas löslich in Eisessig und Amylalkohol, sonst sehr wenig löslich. Ziemlich leicht löslich in Natronlauge, daraus durch Kohlendioxyd oder Salzsäure ausfällbar. —  $C_{22}H_{19}O_3N + HCl$ . Krystallpulver. *F.*: oberhalb 200°.

**N-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methyl]-isoformaldoxim**  $C_{12}H_{11}O_2N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot N(O) \cdot CH_2$  bzw.  $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot N \text{---} \text{>CH}_2$  s. Syst. No. 4190.

**Dibenzoylderivat des N-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methyl]-hydroxylamins**  
 $C_{25}H_{19}O_4N = C_{11}H_9O_2N(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus N-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methyl]-isoformaldoxim mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BETTI, *G.* 36 I, 394). — Farblose Krystalle (aus Alkohol + Benzol), die am Sonnenlichte sich schnell gelb färben. *F.*: 177°. Mäßig löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

## E. Oxo-hydroxylamine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Hydroxylamine sind)

### 1. Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$ .

##### 1. Hydroxylaminoderivat des Cyclohexanons $C_6H_{10}O$ (Bd. VII, S. 8).

Oxim des 3-Hydroxylamino-cyclohexanons-(1), Oxaminooxim aus Cyclohexen-(1)-on-(3)  $C_6H_{12}O_2N_2 = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C \cdot N \cdot OH$ . *B.* Durch 8-tägiges Stehen von Cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 50) mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 501). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 49—51°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien. Reduziert FEHLINGSche Lösung bei mäßigem Erwärmen. Gibt bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Wasser das Dioxim des Cyclohexandions-(1,3) (Bd. VII, S. 555). Liefert mit Natrium in siedendem Alkohol 1,3-Diamino-cyclohexan (Bd. XIII, S. 2).

##### 2. Hydroxylaminoderivate des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_9O$ (Bd. VII, S. 15).

Oxim des 1-Hydroxylamino-1-methyl-cyclohexanons-(3), Oxaminooxim aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)  $C_7H_{14}O_2N_2 = H_2C < \begin{smallmatrix} C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} NH \cdot OH \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 54) mit 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1383; vgl. HAGEMANN, *B.* **26**, 885; HARR., LEHMANN, *B.* **30**, 2730) unter Zusatz von 1 Mol.-Gew. Wasser (HARR., ATKINSON, *B.* **34**, 302). — Vierseitige Prismen (aus Wasser) mit 1  $H_2O$  (HARR., L.; HARR., J.). *F.*: 83—84° (HARR., J.). Die wasserfreie Verbindung scheint ein Öl zu sein (HARR., A., *B.* **35**, 1171). Leicht löslich in Säuren und Alkalien (HARR., J.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung bei mäßigem Erwärmen (HARR., J.). Liefert in siedendem Methylalkohol mit gelbem Quecksilberoxyd das Oxim des 1-Nitroso-1-methyl-cyclohexanons-(3) (Bd. VII, S. 17) (HARR., A., *B.* **35**, 1171). Reduktion mit Natrium und Alkohol führt zu 1,3-Diamino-1-methyl-cyclohexan (Bd. XIII, S. 2) (HARR., A., *B.* **34**, 302). — Oxalat  $C_7H_{14}O_2N_2 + C_2H_2O_4$ . Undeutlich krystallinische Masse (HARR., A., *B.* **35**, 1171).

Dibenzoylderivat  $C_{21}H_{22}O_4N_2 = C_7H_{12}O_2N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus dem Oxim des 1-Hydroxylamino-1-methyl-cyclohexanons-(3) und Benzoylchlorid in Pyridin (HARRIES, ATKINSON, *B.* **35**, 1171). — Farbloses Öl. — Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther ein festes Hydrochlorid.

### 3. Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_8H_{14}O$ .

##### 1. Hydroxylaminoderivat des 1,3-Dimethyl-cyclohexanons-(5) $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_8O$ (Bd. VII, S. 24).

Oxim des 1-Hydroxylamino-1,3-dimethyl-cyclohexanons-(5), Oxaminooxim aus 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)  $C_8H_{16}O_2N_2 = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} NH \cdot OH \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 59) und 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1340). — Nadeln (aus 10 Tln. Wasser). *F.*: 155—158°. Löslich in 10 Tln. siedendem Wasser. — Liefert mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Methylalkohol das Oxim des 1-Nitroso-1,3-dimethyl-cyclohexanons-(5) (Bd. VII, S. 24).

##### 2. Hydroxylaminoderivat des 1,4-Dimethyl-cyclohexanons-(2) oder des 1,2-Dimethyl-cyclohexanons-(4) $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_8O$ .

Oxim des 4-Hydroxylamino-1,4-dimethyl-cyclohexanons-(2) oder des 2-Hydroxylamino-1,2-dimethyl-cyclohexanons-(4)  $C_8H_{16}O_2N_2 = HO \cdot NH < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$  oder  $HO \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$ .



**Oxaminooxim aus Laurenon.** *B.* Aus Laurenon (Bd. VII, S. 61) und 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (TIEMANN, *B.* 33, 2950). — Krystalle (aus Äther). F: 159°. — Geht beim Lösen in Salzsäure in Laurenonoxim (Bd. VII, S. 62) über. Gibt beim Kochen mit Wasser und gelbem Quecksilberoxyd eine Blaufärbung.

#### 4. Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_9H_{16}O$ .

1. **Hydroxylaminoderivat des 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanons-(4)**  $C_9H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_7O$ .

**Oxim des 2-Hydroxylamino-1.1.2-trimethyl-cyclohexanons-(4), Oxaminooxim aus Isocampherphoron**  $C_9H_{18}O_2N_2 = HO \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. HARRIES, LEHMANN, *B.* 30, 2727. — *B.* Durch Einw. von Hydroxylamin auf Isocampherphoron (Bd. VII, S. 65) in Alkohol (TIEMANN, *B.* 30, 251). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 153°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther; reduziert FEHLINGSche Lösung (T.).

2. **Hydroxylaminoderivat des 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanons-(2)**  $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_9O$  (Bd. VII, S. 31).

**3<sup>1</sup>-Hydroxylamino-1-methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2), Campherphoronhydroxylamin, Oxaminodihydrocampherphoron**  $C_9H_{17}O_2N = HO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot HC \cdot CO$

$\begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH_2 \\ \backslash \quad / \\ CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 5 g Campherphoron (Bd. VII, S. 68) mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin, 3.62 g Natriumdicarbonat, 8 g Äther und 2.5 g 90%igem Alkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* 32, 1343; vgl. KOENIGS, EPPENS, *B.* 26, 810; KERP, *A.* 290, 144). — Nadeln (aus Äther). F: 119—120° (KE.; H., M.), 121° (KOE., E.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln außer Petroläther (KOE., E.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen unzersetzt; flüchtig mit Wasserdampf (KOE., E.). — Wird durch  $CrO_3$  in schwefelsaurer Lösung zu Nitroso-dihydrocampherphoron (Bd. VII, S. 32) oxydiert (H., M.). — Oxalat  $2C_9H_{17}O_2N + C_2H_2O_4$  (KE.). F: 154° (H., M.).

#### 5. Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ .

1. **Hydroxylaminoderivat des 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanons-(5) [*m*-Menthanons-(5)]**  $C_{10}H_{18}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_9O$  (Bd. VII, S. 34).

**Oxim des 1-Hydroxylamino-*m*-menthanons-(5), Oxaminooxim aus *m*-Menthen-(6)-on-(5)**  $C_{10}H_{20}O_2N_2 = H_2C < \begin{smallmatrix} C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \\ C(CH_3)(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus *m*-Menthen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 74) und 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* 32, 1342). — Prismatische Nadeln (aus Benzol). F: 105°.

2. **Hydroxylaminoderivate des 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanons-(2) [*p*-Menthanons-(2)]**  $C_{10}H_{18}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_9O$  (Bd. VII, S. 34).

1. **[Nitrosohydroxylamino]-*p*-menthanon-(2), Tetrahydrocarvonbisonitrosylsäure**  $C_{10}H_{18}O_3N_2 = ON \cdot \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \backslash \quad / \\ C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$  s. Syst. No. 2221.

8. **Brom-1-[nitrosohydroxylamino]-*p*-menthanon-(2), Bromtetrahydrocarvonbisonitrosylsäure**  $C_{10}H_{17}O_3N_2Br =$

$ON \cdot \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \backslash \quad / \\ C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CBr(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$  s. Syst. No. 2221.

**Oxim des 4-Hydroxylamino-*p*-menthanons-(2), 4-Hydroxylamino-tetrahydrocarvoxim, Oxaminooxim aus Carvenon**  $C_{10}H_{20}O_2N_2 =$

$CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} NH \cdot OH \\ CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus inakt. Carvenon (Bd. VII, S. 78) und

2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, zitiert bei TIEMANN, SEMMLER, *B.* 31, 2896; H., MAJIMA, *B.* 41, 2527; vgl. WALLACH, *A.* 277, 124). — Krystalle (aus Essigester). F: 162—163° (W.), 162—162.5°, bei raschem Erhitzen 162.5—164° (H., M.). Schwer löslich (W.). — Gibt bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in alkoh. Lösung neben anderen Produkten eine Nitroverbindung, die die Lösung blau färbt (H.; H., M.). Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol führt zu 2.4-Diamino-*p*-menthan (Bd. XIII, S. 4) (H., M.). Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure festes Carvenonoxim (Bd. VII, S. 79) (W.).

Oxim des 6-Hydroxylamino-p-menthanons-(2), 6-Hydroxylamino-tetrahydrocarvoxim, Oxaminooxim aus Carvotanaceton  $C_{10}H_{20}O_2N_2 =$

$CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \\ C(N \cdot OH) - CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim 8-tägigen Stehen von 1 Mol.-Gew. d-Carvotanaceton (Bd. VII, S. 75) mit 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (HARRIES, STIRM, *B. 34*, 1932). — Nadeln (aus Äther) mit  $\frac{1}{2} H_2O$ . Bei 90° zusammensinternd, bei 95—97° schmelzend. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkalien. — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Kälte. Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure das Oxim des d-Carvotanacetons, beim mehrtägigen Durchleiten von Luft durch die äther. Lösung das Dioxim des p-Menthandions-(2.6) (Bd. VII, S. 567). — Oxalat. Krystalinisch. F: 130—135°.

3. *Hydroxylaminoderivate des 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanons-(3), [p-Menthanons-(3)]*  $C_{10}H_{18}O = (CH_3)[(CH_2)_2CH]C_6H_5O$  (Bd. VII, S. 38).

4. [Nitrosohydroxylamino]-p-menthanon-(3), 4-[Nitrosohydroxylamino]-menthon, Menthonbisnitrosylsäure  $C_{10}H_{18}O_3N_2 =$

$CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > C[N(OH) \cdot NO] \cdot CH(CH_3)_2$  s. Syst. No. 2221.

8-Hydroxylamino-p-menthanon-(3), 8-Hydroxylamino-menthon, Pulegonhydroxylamin  $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ . Zur Konstitution

vgl. HARRIES, ROEDER, *B. 31*, 1809. — B. Durch 2-stdg. Kochen von 20 Tln. Pulegon (Bd. VII, S. 81) mit 12 Tln. salzsaurem Hydroxylamin in einem Gemisch von 10 Tln. Alkohol und 30 Tln. Äther unter Zusatz der berechneten Menge Natriumdicarbonat (BECKMANN, PLEISSNER, *A. 262*, 6); man reinigt das Rohprodukt durch Abdestillieren öligler Verunreinigungen mit Wasserdampf (H., ROE., *B. 32*, 3364). Durch Reduktion von 8-Nitro-menthon (Bd. VII, S. 45) mit Aluminiumamalgam in Äther (HARRIES, SCHAUWECKER, *B. 36*, 659). — Nadelchen (aus Äther). F: 157° (B., P.), 157—158° (Zers.) (H., ROE., *B. 32*, 3364). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (H., ROE., *B. 32*, 3364). Schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol, Benzol, Petroläther (B., P.).  $[\alpha]_D^{20}$ : —83.44° (in Alkohol;  $p = 10$ ) (B., P.). Leicht löslich in verd. Säuren, sehr wenig in Alkalien (B., P.). — Mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure entsteht 8-Nitroso-menthon (Bd. VII, S. 45) (H., ROE., *B. 32*, 3365). Wird beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure zu 8-Amino-menthon (Bd. XIV, S. 3) reduziert (B., P.). Beim Erwärmen der Lösung in Eisessig mit Zinkstaub entsteht neben anderen Produkten Pulegon (WALLACH, *A. 289*, 349). Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit Pulegon-nitrosohydroxylamin (Syst. No. 2221) (CUSMANO, *G. 39* II, 463). Durch Lösen in konz. Säuren und Erwärmen der Lösung auf 50—100° (SEMMLER, *B. 37*, 950) oder durch Erwärmen mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbade (HARRIES, ROY, *B. 37*, 1341) wird Anhydro-pulegonhydroxylamin (Syst. No. 3180) gebildet. — Hydrochlorid  $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$ . Scheidet sich ab, wenn man in eine Eisessiglösung des Pulegonhydroxylamins Chlorwasserstoff leitet und dann trocknen Äther zusetzt (B., P.). Prismen. Rhombisch (bisphenoidisch) (FOCK, *A. 262*, 10; vgl. *Groth. Ch. Kr. 3*, 660). F: 117—118° (Zers.); leicht löslich in Wasser;  $[\alpha]_D^{20}$ : —32.43° (in Alkohol;  $p = 10$ ) (B., P.). — Hydrobromid. F: 111° (B., P.). — Oxalat  $2C_{10}H_{19}O_2N + C_2H_2O_4$ . Nadeln (aus 50%ig. Alkohol oder Wasser). F: 151—152° (Zers.) (H., ROE., *B. 32*, 3364).

Verbindung  $C_{12}H_{21}O_3N = C_{10}H_{18}O_2N(CO \cdot CH_3)$ . B. Aus Pulegonhydroxylamin und 5 Tln. Acetylchlorid bei gelindem Erwärmen (BECKMANN, PLEISSNER, *A. 262*, 11). — Nadeln (aus Eisessig). F: 149°.

Verbindung  $C_{17}H_{23}O_3N$  vom Schmelzpunkt 138° ( $\alpha$ -Verbindung  $C_{17}H_{23}O_3N$  aus Pulegonhydroxylamin und Benzoylchlorid), von CUSMANO, *G. 39* II, 339 als „anti-Menthonyl-benzhydroximsäure“  $C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C_{10}H_{17}O$  aufgefaßt. B. Durch Einw.

$HO \cdot N$  von  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf Pulegonhydroxylamin in Äther (C., *G. 39* II, 341; vgl. BECKMANN, PLEISSNER, *A. 262*, 10). Aus Pulegonhydroxylamin und Benzoylchlorid in wäßr. Suspension oder bei Gegenwart von Natronlauge (C.). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol-Petroläther). F: 137—138° (Gasentwicklung) (B., P.), 138° (C.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, löslich in warmem Eisessig, Äther und Benzol (C.).  $[\alpha]_D^{20}$ : —20.14° (0.2792 g in 25 ccm Alkohol) (C.). Nicht löslich in wäßr. Alkalien (C.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung nach langem Erhitzen (C.). Gibt, mit Kalilauge und Chloroform erhitzt, Isonitrilgeruch; liefert, in wenig 96%igem Alkohol mit Natriumalkoholat erhitzt, Pulegon und das Natriumsalz der Benzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 301) (C.). Gibt mit rauchender Salzsäure die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 182° (s. u.) (C.).

Verbindung  $C_{17}H_{23}O_3N$  vom Schmelzpunkt 182° ( $\beta$ -Verbindung  $C_{17}H_{23}O_3N$  aus Pulegonhydroxylamin und Benzoylchlorid), von CUSMANO, *G. 39* II, 339 als

„syn-Menthonyl-benzhydroximsäure“  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}$   
 $\text{N} \cdot \text{OH}$  aufgefaßt. *B.* Aus der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt  $138^\circ$  (S. 41) durch rauchende Salzsäure (CUSMANO, *G.* 39 II, 344). Aus Pulegonhydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Äther (C., *G.* 39 II, 343). — Krystalle (aus Methylalkohol). F:  $182^\circ$ . Weniger löslich in Methylalkohol, Äther, Benzol als das Isomere vom Schmelzpunkt  $138^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-42.44^\circ$  (0,2739 g in 25 ccm absol. Methylalkohol). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumalkoholat in Alkohol Pulegon und Benzhydroxamsäure.

Verbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$  vom Schmelzpunkt  $96^\circ$  ( $\gamma$ -Verbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$  aus Pulegonhydroxylamin und Benzoylchlorid), von CUSMANO, *G.* 39 II, 339 als „Benzhydroxamsäure-menthonylester“  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$   
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}$  aufgefaßt. *B.* Aus der isomeren

Verbindung vom Schmelzpunkt  $138^\circ$  in trockenem Äther mit Chlorwasserstoff (C., *G.* 39 II, 345). Aus der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt  $182^\circ$  in äther. Lösung durch  $\text{PCl}_5$  (C.). — Blättchen. F:  $96^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Liefert mit konz. Salzsäure die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt  $182^\circ$ . Bei längerem Erhitzen mit Natriumalkoholat, Abdampfen des Alkohols und Erhitzen des Rückstandes wird Benzoesäure abgespalten.

Oxim des 8-Hydroxylamino-p-menthanons-(3), 8-Hydroxylamino-menthon-oxim, Oxaminooxim aus Pulegon, Pulegonhydroxylamin-oxim  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \end{smallmatrix} \text{CH}_2 \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . Existiert in 2 wahrscheinlich stereoisomeren Formen.

a) Niedrigschmelzende Form,  $\alpha$ -[Pulegonhydroxylamin-oxim]. *B.* Aus Pulegon und Hydroxylamin, neben anderen Produkten (SEMMLER, *B.* 38, 147). — Krystalle (aus Petroläther). F:  $118^\circ$ . Leicht löslich in Natronlauge und verd. Schwefelsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3.8-Diamino-p-menthan (Bd. XIII, S. 4).

b) Hochschmelzende Form,  $\beta$ -[Pulegonhydroxylamin-oxim]. *B.* In geringer Menge neben dem bei  $118^\circ$  schmelzenden Isomeren und dem Isopulegonoxim vom Schmelzpunkt  $120^\circ$  (Bd. VII, S. 85) aus Pulegon und Hydroxylamin in Methylalkohol (CUSMANO, *G.* 39 II, 459, 461). — Krystalle (aus Methylalkohol + Äther). F:  $143^\circ$ . Im Gegensatz zum Isomeren vom Schmelzpunkt  $118^\circ$  ganz unlöslich in Äther.

8-[Nitrosohydroxylamino]-p-menthanon-(3), 8-[Nitrosohydroxylamino]-menthon, Pulegonnitrosohydroxylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{NO}$  s. Syst. No. 2221.

## b) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}$ .

1. Hydroxylaminoderivat des 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5)  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  (Bd. VII, S. 58).

3-Hydroxylamino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}_2 \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Vgl. hierzu Dimethyldihydroresorcin-monoxim, Bd. VII, S. 561.

2. Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ .

1. Hydroxylaminoderivate des 1.1.4-Trimethyl-cyclohepten-(6)-ons-(3)  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ .

Oxim des 5-Hydroxylamino-1.1.4-trimethyl-cyclohepten-(6)-ons-(3), Oxaminooxim aus Eucarvon  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. WALLACH, KÖHLER, *A.* 339, 99. — *B.* Durch 8-tägiges Stehen von Eucarvon (Bd. VII, S. 151) mit 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, STÄHLER, *A.* 330, 276). — Sternförmige Krystalle (aus Alkohol). F:  $141-142^\circ$ . 1 g löst sich in 10 g Methylalkohol von  $18^\circ$ . — Liefert bei der Reduktion ein ungesättigtes Diamin, dessen Phosphat bei der Destillation p-Cymol gibt. — Oxalat  $2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Unlöslich in Wasser. F:  $198^\circ$ . — Pikrat. Gelbe Nadeln.

**Dicarbanilsäurederivat**  $C_{24}H_{28}O_4N_4 = C_{10}H_{16}O_2N_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus dem Oxaminooxim aus Eucarvon und Phenylisocyanat (H., St., A. 330, 277). — Sternförmige Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 157°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther.

**2. Hydroxylaminoderivat des 1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexans-(3) [p-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ons-(3)]**  $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2C:]C_6H_7O$  (Bd. VII, S. 81).

**2-[Nitrosohydroxylamino]-p-menthen-(4<sup>(8)</sup>)-on-(3)**, Pulegonbisnitrosylsäure  $C_{10}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH[N(OH) \cdot NO] \cdot CO} \end{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot C(CH_3)_2$  s. Syst. No. 2221.

**3. Hydroxylaminoderivate des 1-Methyl-4-methoxyäthenyl-cyclohexans-(2) [p-Menthen-(8<sup>(9)</sup>)-ons-(2)]**  $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_5O$  (Bd. VII, S. 83).

**Oxim des 6-Hydroxylamino-p-menthen-(8<sup>(9)</sup>)-ons-(2), 6-Hydroxylamino-dihydrocarvoxim, Oxaminooxim aus Carvon, Oxaminocarvoxim**  $C_{10}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH(NH \cdot OH) \cdot CH}_2 \\ \text{C(N \cdot OH) \cdot CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ .

a) **Sterisch dem d-Carvon entsprechendes Oxaminooxim**  $C_{10}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH(NH \cdot OH) \cdot CH}_2 \\ \text{C(N \cdot OH) \cdot CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 100 g d-Carvon (Bd. VII, S. 153) mit freiem Hydroxylamin, dargestellt durch Einw. von Natriummethylat aus 30,6 g Natrium auf 92,66 g salzsaures Hydroxylamin, in 1300 ccm Methylalkohol (HARRIES, B. 31, 1810; H., MAYRHOFER, B. 32, 1345; H., STÄHLER, A. 330, 268). — Unscharf schmelzende Krystallmasse; in geringer Menge unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar (H., M.). Schwer löslich in Wasser (H.), leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther (H., M.). Sehr leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (H., M.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte (H.). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd (H.) oder bei der Oxydation in äther. Lösung mit Luft (H., M.) erhält man das Dioxim des p-Menthen-(8<sup>(9)</sup>)-dions-(2,6) (Bd. VII, S. 581) und eine unscharf bei 153—155° schmelzende, beim Erwärmen FEHLINGSche Lösung reduzierende Verbindung. Mit Kaliumpermanganat in wäßrig-alkalischer Lösung entsteht Carvoxim (Bd. VII, S. 156) (H., M.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen 2,6-Diamino-p-menthen-(8<sup>(9)</sup>) (Bd. XIII, S. 5) und eine mit diesem isomere Verbindung (H., M.). Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Carvoxim über (H.). Mit Phenylsenföl entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 142—143° (H., M.). — Oxalat. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 122—125° (Zers.) (H.). — Pikrat  $C_{10}H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Krystalle. F: 150—151° (H.).

**Dibenzoylderivat**  $C_{24}H_{26}O_4N_2 = C_{10}H_{16}O_2N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Durch Benzoylierung des Oxaminooxims aus d-Carvon nach SCHOTTEN-BAUMANN (HARRIES, MAYRHOFER, B. 32, 1347). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 171—172°. 1 g löst sich in 20 ccm siedendem absol. Alkohol.

**Dicarbanilsäurederivat**  $C_{24}H_{28}O_4N_4 = C_{10}H_{16}O_2N_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus dem Oxaminooxim aus d-Carvon und Phenylisocyanat in absol. Äther (HARRIES, MAYRHOFER, B. 32, 1347). — Krystalldrusen (aus Petroläther oder Ligroin). F: 161° (H., STÄHLER, A. 330, 274).

b) **Sterisch dem l-Carvon entsprechendes Oxaminooxim**  $C_{10}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH(NH \cdot OH) \cdot CH}_2 \\ \text{C(N \cdot OH) \cdot CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus l-Carvon (Bd. VII, S. 157) analog der enantiostereoisomeren Verbindung (HARRIES, STÄHLER, A. 330, 273). — Sirup, aus dem sich geringe Mengen von Krystallen ausscheiden. — Liefert durch Oxydation mit Luft das Dioxim des p-Menthen-(8<sup>(9)</sup>)-dions-(2,6) (Bd. VII, S. 581). —  $C_{10}H_{18}O_2N_2 + HCl$ . Hygroskopisches Krystallpulver.

**Dibenzoylderivat**  $C_{24}H_{26}O_4N_2 = C_{10}H_{16}O_2N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Durch Benzoylierung des Oxaminooxims aus l-Carvon nach SCHOTTEN-BAUMANN (HARRIES, STÄHLER, A. 330, 273). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 168°.

**Dicarbanilsäurederivat**  $C_{24}H_{28}O_4N_4 = C_{10}H_{16}O_2N_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus dem Oxaminooxim aus l-Carvon und Phenylisocyanat (HARRIES, STÄHLER, A. 330, 273). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 152°.

**4. Hydroxylaminoderivat des 3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptans-(2) (Carons)**  $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$  (Bd. VII, S. 91).

**3-[Nitrosohydroxylamino]-3.7.7-trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanon-(2)**, Caron-bisnitrosylsäure  $C_{10}H_{16}O_3N_2 = \begin{smallmatrix} \text{ON} \cdot (\text{HO})\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2$  s. Syst. No. 2221.

5. **Hydroxylaminoderivat des 4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanons-(2) ( $\beta$ -Dihydroumbellulons)**  $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[(CH_2)_2CH]C_6H_6O$  (Bd. VII, S. 92).

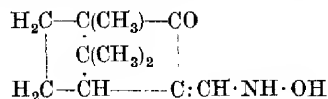
Oxim des 4-Hydroxylamino-4-methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanons-(2), Oxim des Hydroxylamino- $\beta$ -dihydroumbellulons, Oxaminooxim aus

Umbellulon  $C_{10}H_{16}O_2N_2 =$  
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(\cdot N \cdot OH) \cdot C \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \quad | \quad | \\ HO \cdot NH \cdot (CH_3)C \quad CH \quad CH_2 \end{array}$$
 Zur Konstitution

vgl. SEMMLER, *B.* **40**, 5022; **41**, 3988. — *B.* Aus Umbellulon (Bd. VII, S. 159) mit überschüssigem freiem Hydroxylamin in siedendem Methylalkohol (POWER, LEES, *Soc.* **85**, 636) oder Äthylalkohol (TUTIN, *Soc.* **91**, 276). — Amorphe grüne Masse; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (P., L.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.3-Diamino-p-menthan (Bd. XIII, S. 3) (T.).

### c) Hydroxylaminoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-6}O$ .

**3<sup>1</sup>-Hydroxylamino-1.7.7-trimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[Hydroxylamino-methylen]-campher<sup>1)</sup>**  $C_{11}H_{17}O_2N$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oximinomethyl-campher, Bd. VII, S. 594.



### d) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$ .

1. **Hydroxylaminoderivate des Benzaldehyds**  $C_7H_6O = C_6H_5 \cdot CHO$  (Bd. VII, S. 174).

**2-Hydroxylamino-benzaldehyd**  $C_7H_7O_2N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Reduktion von 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) in äther. Lösung mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3653). — Nur in Lösung erhalten. Spaltet, besonders leicht in Gegenwart von Säuren, Wasser ab unter Bildung von Anthranil (Syst. No. 4195).

Verbindung von 2-Hydroxylamino-benzaldehyd mit 2-Nitro-benzaldehyd, „Agnotobenzaldehyd“  $C_{14}H_{12}O_5N_2 = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO + O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . Zur Konstitution vgl. HELLER, SOURDIS, *B.* **41**, 373; BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* **42**, 3585 Anm. — *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzaldehyd in Äther mit Zinkstaub und wäbr. Salmiaklösung unterhalb 5° (BAMBERGER, *B.* **39**, 4259). — Weiße Nadeln (aus Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 98,5–99° (BAM.). Leicht löslich in kaltem Aceton und heißem Alkohol unter Zersetzung; schwer löslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol, Chloroform, sehr wenig in Petroläther (BAM.). — Verflüssigt sich beim Aufbewahren unter Bildung von 2-Nitro-benzaldehyd, Anthranil und Wasser (BAM.). Mit Aluminiumamalgam in wäbr. Äther entstehen Anthranil und 2-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 615) (BAM.). Gibt mit heißem Wasser oder verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 2-Nitro-benzaldehyd und Anthranil (BAM.). Mit kalter Natronlauge entstehen 2.2'-Azoxybenzaldehyd (Syst. No. 2213), 2-Nitro-benzaldehyd, 2-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 447), 2-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 370) 2-Oxymethyl-azoxybenzol-carbonsäure-(2')  $HO_2C \cdot C_6H_4(N_2O)C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (Syst. No. 2214) und etwas 2-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 21) (BAM.). Liefert mit Phenylhydrazin in Pyridin 2-Hydroxylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon (Syst. No. 2066) und 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 136) (BAM.).

**2-Hydroxylamino-benzaldoxim**  $C_7H_7O_2N_2 = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot OH$ . *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 248) mit Zinkstaub und Salmiak in wäbrig-alkoholischer Lösung (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 4027). Neben anderen Produkten bei der Einw. von freiem Hydroxylamin auf Anthranil (Syst. No. 4195) in kalter alkoholischer Lösung (BUHLMANN, EINHORN, *B.* **34**, 3790; BA., D.). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von 7,5 g 2-Nitro-benzaldoxim in 150 ccm Äther mit 4,5 g Salmiak in 300 ccm Wasser, dann unter Schütteln bei 14–15° innerhalb 7 Minuten mit 13 g Zinkstaub in 7 Portionen, schüttelt noch 13 Minuten, saugt ab, extrahiert sowohl Niederschlag als Filtrat mit Äther, konzentriert den Extrakt auf ca. 20 ccm und versetzt mit 25–30 ccm Benzol (BA., ELGER, *B.* **36**, 3656). — Weiße Nadeln (aus Chloroform). F: 114–115° (BU., EL.);

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Campher“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

schmilzt rasch erhitzt bei 120—121° (korr.) unter Zersetzung, langsam erhitzt niedriger (BA., D.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, leicht in heißem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Chloroform und siedendem Benzol, sehr wenig in kaltem Benzol und Petroläther (BA., D.). Mit gelber Farbe löslich in Ätzalkalien und Ammoniak (BA., D.). — Liefert bei 10-wöchiger Behandlung mit einem gereinigten Luftstrom fast quantitativ 2,2'-Azoxybenzaldoxim (Syst. No. 2213) neben geringen Mengen Anthranil und 2-Amino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 24) (BA., EL., B. 36, 3656). Bei der Einw. von Hydroxylamin und Luft entstehen 2,2'-Azoxybenzaldoxim, 2-Amino-benzaldoxim und 2-Azido-benzaldoxim (Bd. VII, S. 266) (BA., EL., B. 35, 3897). Beim Erwärmen mit verd. Säuren erhält man Anthranil (BU., EL.; BA., D.) und etwas 2,2'-Azoxybenzaldoxim (BA., EL., B. 36, 3657). Einw. von Benzaldehyd führt zu N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (BU., EL.; BUHLMANN, Dissertation [München 1902], S. 59).

**2-Hydroxylamino-benzaldehyd-hydrazon, 2-Hydroxylamino-benzalhydrazin**  $C_7H_9ON_3 = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. BUHLMANN, Dissertation [München 1902], S. 30. — B. Aus Anthranil und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BUHLMANN, EINHORN, B. 34, 3791). — Hellgelbe prismatische Blättchen (aus Alkohol). F: 120° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol. — Wird durch verd. Säuren in Anthranil und Hydrazinsalz gespalten.

**N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$  s. Syst. No. 4194.

**N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$  s. Syst. No. 4194.

**2-[Nitrosohydroxylamino]-benzaldehyd**  $C_7H_6O_3N_2 = ON \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  s. Syst. No. 2221.

**3-Hydroxylamino-benzaldehyd**  $C_7H_7O_2N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Neben anderen Produkten durch Reduktion von 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig (ALWAY, B. 36, 2309). — Nur in Lösung erhalten. Die Lösungen zersetzen sich leicht. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure entstehen 3-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) und 3,3'-Azoxybenzaldehyd (Syst. No. 2213).

**N-[3-Formyl-phenyl]-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  s. Syst. No. 4194.

**4-Hydroxylamino-benzaldehyd**  $C_7H_7O_2N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Beim allmählichen Eintragen von 4 g Zinkstaub in eine gekühlte Lösung von 4 g 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) in 50 ccm Alkohol und 6 ccm Eisessig (ALWAY, B. 36, 2304). — Gelber Niederschlag. — Beim Durchleiten von Luft durch heiße alkoholisch-essigsäure Lösungen des Aldehyds entsteht N,N'-Bis-[4-formyl-phenyl]-4,4'-azoxyisobenzaldoxim (Syst. No. 4394), während alkoholisch-alkalische Lösungen hierbei 4,4'-Azoxybenzaldehyd (Syst. No. 2213) neben wenig 4,4'-Azobenzaldehyd liefern. Mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure oder mit Eisenchlorid bildet sich ein Gemisch von 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) und 4,4'-Azoxybenzaldehyd. Läßt sich mit 4,4'-Azoxybenzaldehyd durch konz. Schwefelsäure zu N,N'-Bis-[4-formyl-phenyl]-4,4'-azoxyisobenzaldoxim kondensieren.

**N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  s. Syst. No. 4194.

**2. Hydroxylaminoderivat des 4-Methyl-benzaldehyds**  $C_8H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  (Bd. VII, S. 297).

**N-[2-Methyl-5-formyl-phenyl]-3-nitro-4-methyl-isobenzaldoxim**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}(:\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{HC} \searrow \text{O} \nearrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO} \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{NO}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{NO}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$$
bzw.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{HC} \searrow \text{O} \nearrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO}$  s. Syst. No. 4194.

**3. Hydroxylaminoderivat des tert.-Butyl-β-phenäthyl-ketons**  $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$  (Bd. VII, S. 338).

**tert.-Butyl-[β-hydroxylamino-β-phenyl-äthyl]-ketoxim, Oxaminooxim** aus Benzalpinakolin  $C_{13}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus

Benzalpinakolin (Bd. VII, S. 378) und überschüssigem Hydroxylamin in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* 30, 2270). — Nadeln (aus Wasser und wenig Alkohol). F: 145—146°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FÉRLINGSche Lösung in der Kälte.

### e) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-10} O$ .

#### 1. Hydroxylaminoderivate des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanons-(5) $C_{13}H_{16}O = (CH_3)(C_6H_5)C_6H_8O$ (Bd. VII, S. 379).

Oxim des 1-Hydroxylamino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexanons-(5), Oxaminooxim aus 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \\ C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} NH \cdot OH \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 392) und 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* 32, 1341). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt langsam erhitzt bei 151—152°, schnell erhitzt bei 165°. Löslich in 8 Tln. siedendem Benzol. — Läßt sich zu einer in Lösung intensiv blauen Nitrosoverbindung oxydieren.

Oxim des 1-Hydroxylamino-1-methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexanons-(5), Oxaminooxim aus 1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)  $C_{13}H_{17}O_2N_2Cl = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(C_6H_4Cl) \cdot CH_2 \\ C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} NH \cdot OH \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 393) mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Alkohol auf dem Wasserbad (KNOEVENAGEL, *A.* 303, 256). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 197°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

#### 2. Hydroxylaminoderivat des 1-Methyl-4-methoäthyl-2-benzyl-cyclohexanons-(3) [2-Benzyl-p-menthanons-(3)] $C_{17}H_{24}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH](C_6H_5 \cdot CH_2)C_6H_7O$ (Bd. VII, S. 381).

2-[ $\alpha$ -Hydroxylamino-benzyl]-p-menthanon-(3), 2-[ $\alpha$ -Hydroxylamino-benzyl]-menthon  $C_{17}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH[CH(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5] \cdot CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus den verschiedenen Präparaten von 2-Benzal-menthon (Bd. VII, S. 397) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in Alkohol (MARTINE, *A. ch.* [8] 3, 76, 78; SEMMLER, *B.* 37, 234).

a) Präparat aus dem aktiven öligen 2-Benzal-menthon. Krystalle (aus Petroläther). F: 162°; läßt sich durch Natrium und Alkohol zu 2-[ $\alpha$ -Amino-benzyl]-menthol (Bd. XIII, S. 665) reduzieren (S., *B.* 37, 234).

b) Präparat aus dem linksdrehenden, bei 51° schmelzenden 2-Benzal-menthon. Nadeln (aus Alkohol). F: 172°; schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther (M., *A. ch.* [8] 3, 78).

c) Präparat aus dem linksdrehenden, bei 47° schmelzenden 2-Benzal-menthon. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 155°; leichter löslich als das Isomere vom Schmelzpunkt 172° (M., *A. ch.* [8] 3, 78).

d) Präparat aus dem inaktiven öligen 2-Benzal-menthon. Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 160° (MARTINE, *A. ch.* [8] 3, 76), 161° (WALLACH, *A.* 305, 265). Wird durch Natrium und Alkohol zu einem 2-[ $\alpha$ -Amino-benzyl]-menthol (Bd. XIII, S. 665) reduziert (M.; vgl. W.).

### f) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-12} O$ .

#### Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{17}H_{22}O$ .

1. Hydroxylaminoderivat des 1-Methyl-4-methoäthenyl-3-benzyl-cyclohexanons-(2) [3-Benzyl-p-menthen-(8<sup>9</sup>)-ons-(2)]  $C_{17}H_{22}O = (CH_3)[(CH_3)(CH_2)_2C](C_6H_5 \cdot CH_2)C_6H_7O$ .

**3-[ $\alpha$ -Hydroxylamino-benzyl]-p-menthen-(8<sup>(9)</sup>)-on-(2) (?), 3-[ $\alpha$ -Hydroxylamino-benzyl] - dihydrocarvon (?)**  $C_{17}H_{23}O_2N =$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CO \cdot CH[CH(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5] \\ \diagdown CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup CH \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \end{array} (?)$ . *B.* Aus Benzaldihydrocarvon (Bd. VII, S. 406), salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung (WALLACH, *A.* 305, 269). — Nadeln (aus Methylalkohol). *F.*: 145—146°.

**2. Hydroxylaminoderivat des 4 - Methyl - 1 - methoxyäthyl - 2 - benzyl - bicyclo-[0.1.3]-hexanons-(3) (Benzyltanacetons)**  $C_{17}H_{22}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH](C_6H_5 \cdot CH_2)_2C_6H_5O$  (Bd. VII, S. 398).

**[ $\alpha$  - Hydroxylamino - benzyl] - tanacetone, Benzaltanacetone - hydroxylamin**  
 $C_{17}H_{23}O_2N =$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup OC \cdot CH[CH(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5] \\ \diagdown CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup C \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ . *B.* Aus Benzaltanacetone (Bd. VII, S. 406) in siedendem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat (SEMLER, *B.* 36, 4371). — *F.*: 138—140°.

## g) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$ .

**1. Hydroxylaminoderivat des  $\beta$ -Phenyl-propioiphenons**  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 444).

**Oxim des  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -phenyl-propioiphenons, Oxaminooxim aus Benzalacetophenon**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ .

a) Niederschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der hochschmelzenden Form (s. u.) und 3,5-Diphenyl-dihydroisoxazol (Syst. No. 4199) aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und Hydroxylamin; man säuert das Filtrat vom Diphenyldihydroisoxazol schwach an und behandelt den entstandenen Niederschlag mit heißem Benzol, wobei nur die niedrigschmelzende Form gelöst wird (CLAUS, *J. pr.* [2] 54, 409). — Nadelchen oder Schüttelchen (aus Benzol oder Alkohol). *F.*: 150°. Löslich in Alkalien. — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht 3,5-Diphenyl-isoxazol (Syst. No. 4200).

b) Hochschmelzende Form. *B.* s. bei der niedrigschmelzenden Form. — Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 218°; unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol; löslich in Alkalien (CL., *J. pr.* [2] 54, 410). — Bei der Oxydation mit Chromsäure wie auch beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht 3,5-Diphenyl-isoxazol (CL.).

**2. Hydroxylaminoderivate des  $\beta$ -Phenyl-butyrophenons**  $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 453).

**$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -phenyl-butyrophenon, Dypnonhydroxylamin**  $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Dypnon (Bd. VII, S. 485) mit freiem Hydroxylamin in Alkohol (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* 330, 229) oder mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (KONOWALOW, PINOGEJEV, *Ж.* 34, 945; *C.* 1903 I, 521). — Prismen (aus Äther). *F.*: 112° (K., F.), 109—110° (H., G.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung bei gelindem Erwärmen (H., G.). Liefert bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd eine blaugrün lösliche Nitrosoverbindung (K., F.). Läßt sich zu einer basischen Substanz reduzieren (H., G.). Liefert ein Phenylhydrazon (H., G.). — Saures Oxalat  $C_{16}H_{17}O_2N + C_2H_2O_4$ . *F.*: 63° (Zers.) (H., G.).

**Carbonylsäurederivat**  $C_{23}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)[N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Dypnonhydroxylamin und Phenylisocyanat (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* 330, 230). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 127°.

**3. Hydroxylaminoderivat des  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzyl-acetons**  $C_{17}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 457).

**[ $\alpha,\beta$  - Dibrom -  $\beta$ -phenyl - äthyl] - [ $\beta$  - hydroxylamino -  $\beta$ -phenyl - äthyl] - ketoxim**  $C_{17}H_{18}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Zu der bis zum Kochen erhitzten Suspension von 1 g fein gepulvertem  $\alpha$ -Oxaminooxim aus Dibenzalacetone (S. 48) in wenig Chloroform fügt man tropfenweise unter mäßigem Erwärmen eine verd. Lösung von Brom in Chloroform bis zur bleibenden Rotfärbung (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] 14 II, 422). — Krystallinische weiße Masse (aus Alkohol). *F.*: 172° (Zers.). Ziemlich löslich in Alkohol und Methylalkohol, löslich in warmem Chloroform, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Wasser und Äther.



## h) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$ .

**1. Hydroxylaminoderivat des Benzalacetophenons**  $C_{15}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 478).

$\omega$ -[ $\alpha$ -Hydroxylamino-benzal]-acetophenon  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(NH \cdot OH) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu Dibenzoylmethan-monoxim  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , Bd. VII, S. 771.

## 2. Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O$ .

**1. Hydroxylaminoderivat des  $\omega$ -[ $\gamma$ -Phenyl-allyl]-acetophenons ( $\omega$ -Cinnamyl-acetophenons)**  $C_{17}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Oxim des  $\omega$ -[ $\alpha$ -Hydroxylamino- $\gamma$ -phenyl-allyl]-acetophenons, Oxaminooxim aus Cinnamalacetophenon  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. CIUSA, TERNI, *G.* **42** I [1912], 441.

a) Niedrigschmelzende Form,  $\alpha$ -Oxaminooxim aus Cinnamalacetophenon. *B.* Neben den beiden Oximen des Cinnamalacetophenons (Bd. VII, S. 500), geringen Mengen des  $\beta$ -Oxaminooxims (s. u.) und einer alkaliumlöslichen Verbindung beim Kochen von Cinnamalacetophenon in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (C., T., *R. A. L.* [5] **17** I, 725; *G.* **39** I, 233; vgl. C., *R. A. L.* [5] **15** II, 456; *G.* **37** I, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (C.). Sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (C.). Die Lösung in Eisessig gibt mit konz. Salpetersäure Grünfärbung mit blauer Fluorescenz (C.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (C., T.). Mit Natrium und siedendem Amylalkohol entsteht eine Base  $C_{17}H_{20}N_2$  (?), deren Benzoylderivat bei 226° schmilzt (C.). Löst sich in alkoh. Kalilauge, die Lösung trübt sich bald (C., T.). Beim Kochen mit Essigsäure wird Hydroxylamin abgespalten unter Bildung des  $\alpha$ -Oxims des Cinnamalacetophenons (C., T.). — Sehr giftig (LUZZATTO, *R. A. L.* [5] **17** I, 725; *G.* **39** I, 234).

b) Hochschmelzende Form,  $\beta$ -Oxaminooxim aus Cinnamalacetophenon. *B.* s. o. bei der  $\alpha$ -Verbindung. — Schüppchen (aus Alkohol). F: 196° (C., T., *R. A. L.* [5] **17** I, 728; *G.* **39** I, 236). Schwer löslich in warmem Alkohol (C., T.). — Verhält sich gegen FEHLINGsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und alkoh. Kalilauge wie die  $\alpha$ -Verbindung (C., T.).

**2. Hydroxylaminoderivate des  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha'$ -benzal-acetons**  $C_{17}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 492).

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Hydroxylamino-benzyl]- $\alpha'$ -benzal-acetoxim, Oxaminooxim aus Dibenzalacetone  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. HARRIES, *A.* **330**, 202.

a) Hochschmelzende Form,  $\alpha$ -Oxaminooxim aus Dibenzalacetone. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erwärmen von Dibenzalacetone (Bd. VII, S. 500) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol (MINUNNI, *G.* **27** II, 270). — Prismen (aus Alkohol). F: 200,5—202° (M.). Fast unlöslich in kaltem Chloroform, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Eisessig, leicht in heißem Eisessig (M.). Sehr wenig löslich in Kalilauge; die alkal. Lösung bräunt sich an der Luft (M.). — Bei Einw. von wäßr. Kaliumpermanganat auf die salzsaure Lösung oder von Amylnitrit auf die äther. Lösung entsteht eine Verbindung  $C_{17}H_{14}ON_2$  (S. 49) (M., CIUSA, *R. A. L.* [5] **14** II, 422). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol eine Base  $C_{17}H_{18}N_2$  (Syst. No. 3487) (M., C., *G.* **34** II, 374). Addiert 2 Atome Brom (M., C., *R. A. L.* [5] **14** II, 422). Erleidet bei mehrtägigem Stehen der Lösung in konz. Schwefelsäure keine Veränderung (M., CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 410). Spaltet sich beim 2-stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure im siedenden Wasserbade zum größten Teile in Benzaldehyd, Hydroxylamin und Dibenzalacetone; zum Teil lagert es sich in das isomere  $\beta$ -Oxaminooxim (s. u.) um (M., C.-S.).

b) Niedrigschmelzende Form,  $\beta$ -Oxaminooxim aus Dibenzalacetone. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Dibenzalacetone in Alkohol mit oder ohne Natriumacetat (MINUNNI, *G.* **29** II, 400; M., CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 415). Aus der isomeren  $\alpha$ -Verbindung durch Umlagerung mittels verd. Salzsäure (M., C.-S.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164—165° (M.; M., C.-S.). — Liefert mit Natrium und siedendem Amylalkohol eine Base  $C_{17}H_{18}N_2$  (Syst. No. 3487) (M., CIUSA, *R. A. L.* [5] **14** II, 422). Spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzaldehyd, Hydroxylamin und Dibenzalacetone (M., C.-S.).

Verbindung  $C_{17}H_{14}ON_2$ , vielleicht  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5$ .  $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{N} \cdots \text{O} \cdots \text{N} \end{matrix}$ . B. Aus dem  $\alpha$ -Oxaminooxim aus Dibenzalacetone in sehr wenig konz. Salzsäure mit wäbr. Kaliumpermanganat unter Kühlung oder durch Amylnitrit in äther. Lösung (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] **14** II, 422). — Gelbe Kryställchen (aus wäbr. Alkohol). Erweicht bei  $165^\circ$ , schmilzt bei  $176^\circ$  unter Zersetzung. Löslich in fast allen organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser.

**Diäcetylderivat des  $\alpha$ -Oxaminooxims aus Dibenzalacetone**  $C_{21}H_{22}O_4N_2 = C_{17}H_{16}O_2N_2(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim mehrstündigen Erhitzen des  $\alpha$ -Oxaminooxims aus Dibenzalacetone (S. 48) mit überschüssigem Acetanhydrid im siedenden Wasserbade (MINUNNI, CARTASATTA, *G.* **29** II, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $156-157^\circ$ . — Wird durch alkoh. Kali wieder zum  $\alpha$ -Oxaminooxim verseift.

**Dibenzoylderivat des  $\alpha$ -Oxaminooxims aus Dibenzalacetone**  $C_{31}H_{26}O_4N_2 = C_{17}H_{16}O_2N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$ . B. Eine mit Wasser verd. Lösung von 10 g des  $\alpha$ -Oxaminooxims aus Dibenzalacetone in 150 ccm konz. Salzsäure wird mit überschüssigem Alkali und dann mit 10 g Benzoylchlorid versetzt (M., C.-S., *G.* **29** II, 412). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $147-148^\circ$ .

## 2. Hydroxylaminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

### a) Hydroxylaminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$ .

**2-Oxim des 8-Hydroxylamino-p-menthandions-(2.3), 8-Hydroxylamino-2-oximino-menthon**, „Pulegondioximhydrat“  $C_{10}H_{18}O_3N_2 =$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:N \cdot OH \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **38**, 147. — B. Aus Isonitrosopulegon (Bd. VII, S. 580) und Hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (BAEYER, PRENTICE, *B.* **29**, 1082). — Nadeln (aus der Lösung in Natronlauge durch Kohlendioxyd). Löslich in Eisessig, schwer löslich in sonstigen organischen Mitteln (B., P.).

### b) Hydroxylaminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_2$ .

**4.5.6 oder 3.5.6-Tribrom-3 oder 4-[O-benzyl-hydroxylamino]-o-chinon**  $C_{13}H_8O_3NBr_3$ , Formel I oder II. B. Durch Kochen von Tetrabrom-o-chinon (Bd. VII, S. 604) mit O-Benzylhydroxylamin (Bd. VI, S. 440) in wäbrig-alkoholischer Lösung (HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4170; **40**, 4347). — Hellorangefarbene Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). Schmilzt bei  $170^\circ$  unter Verkohlungen. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

I.

II.

### c) Hydroxylaminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_2$ .

$\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]- $\alpha$ -benzoyl-aceton  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[N(OH) \cdot NO] \cdot CO \cdot CH_3$  s. Syst. No. 2221.

### d) Hydroxylaminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$ .

**Hydroxylaminoderivate der Dioxo-Verbindungen**  $C_{10}H_6O_2$ .

**1. Hydroxylaminoderivat des Naphthochinons-(1.4)**  $C_{10}H_6O_2$  (Bd. VII, S. 724).

**2 - Hydroxylamino - naphthochinon - (1.4) - acetylimid - (4)**  $C_{12}H_{10}O_3N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \text{C} \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \end{array} \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \end{array} \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \vdots \end{array} \text{CH} \quad \text{Vgl. hierzu 4-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)}$   
 bzw. 2-Nitroso-4-acetamino-naphthol-(1), Bd. XIV, S. 157.

**2. Hydroxylaminoderivat des 2 - Methen - indandions - (1.3)**  $C_{10}H_6O_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_2.$

**2-[Hydroxylaminomethen]-indandion-(1.3)**  $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$   
 ist desmotrop mit 2-Oximinomethyl-indandion-(1.3)  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ , Bd. VII, S. 868.

### e) Hydroxylaminoderivate einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$ .

**1-Hydroxylamino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . B. Man reduziert 1-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 791) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Zinnoxidulnatron (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, B. 29, 2943). — Braunrote Krystalle (aus Aceton). Sehr leicht löslich in Aceton; löslich in Natronlauge mit grüner Farbe. — Gibt mit konz. Schwefelsäure neben anderen Produkten 4-Amino-1-oxo-anthrachinon (Bd. XIV, S. 268).

**5-Nitro-1-hydroxylamino-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . B. Durch Erwärmen von 10 g fein verteiltem 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit 200 ccm Alkohol und 50 g Phenylhydrazin (R. E. SCH., G., B. 29, 2941). — Nadeln (aus Pyridin + Methylalkohol). Leicht löslich in Pyridin und Aceton, schwerer in Methylalkohol. Löslich in Natronlauge mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Zinnoxidulnatron in Blau umschlägt.

**8-Nitro-1-hydroxylamino-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . B. Aus 10 g 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit 30 g Phenylhydrazin und 200 ccm Alkohol (R. E. SCH., G., B. 29, 2942). — Krystalle (aus Pyridin + Methylalkohol). Leicht löslich in Pyridin, schwer in Methylalkohol; unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge.

**1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = HO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot OH$ . B. Beim Eintragen der Lösung von 60 g Zinnchlorür in 200 g Wasser + 200 g Natronlauge von 34° B $\epsilon$  zu 20 g in 0,5 Liter Wasser suspendiertem, fein verteiltem 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793); man verdünnt das Produkt mit 1 Liter Wasser und filtriert die Lösung in ein Gemisch aus 1 Liter konz. Salzsäure und 1 Liter Wasser (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, B. 29, 2935; BAYER & Co., D. R. P. 81694; *Frdl.* 4, 302). — Dunkelbraunrote, metallisch grünschimmernde Nadeln (aus heißem Pyridin + wenig Methylalkohol). Zersetzt sich vor dem Schmelzen; sehr wenig löslich in Aceton, Alkohol und Methylalkohol, leicht in heißem Pyridin mit blauroter Farbe; die Lösung in Natronlauge ist blau; die Lösung in konz. Salzsäure ist fast farblos (R. E. SCH., G.; B. & Co.). — Beim Erwärmen mit Zinnoxidulnatron entsteht 1.5-Diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 203) (R. E. SCH., G.; B. & Co.). Bromierung: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 127814; C. 1902 I, 446. Beim Erhitzen von 10 g 1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon mit einem Gemisch vom 850 g konz. Schwefelsäure und 150 g Wasser auf 100—110° entstehen als Hauptprodukte 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon (Bd. XIV, S. 289) und ein x.x-Diamino-x.x-dioxy-anthrachinon (Bd. XIV, S. 292) (R. E. SCH., G.).

**Dibenzoylderivat**  $C_{28}H_{18}O_6N_2 = C_{14}H_6O_2(NC_6H_5O_2)_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon, etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und Alkali (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, B. 29, 2936). — Granatrote Nadeln (aus Chloroform). F: 188°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Chloroform.

**Tribenzoylderivat**  $C_{35}H_{22}O_7N_2 = C_{14}H_6O_2(NC_6H_5O_2)[N(CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5]$ . B. Aus 1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon in stark alkal. Lösung und überschüssigem Benzoylchlorid (R. E. SCH., G., B. 29, 2936). — Orange gelbe Krystalle. F: 228°. Sehr wenig löslich in Aceton, leichter in Chloroform.

**1.8-Bis-hydroxylamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = HO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot OH$ . B. Bei der Reduktion von 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit Zinnoxidulnatron, analog dem 1.5-Derivat (s. o.) (R. E. SCH., G., B. 29, 2942). — Blätter (aus Aceton). Leicht löslich in Aceton. Die Lösung in Natronlauge ist grün.

## F. Oxy-oxo-hydroxylamine.

### 1. Hydroxylaminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

#### a) Hydroxylaminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-2}O_2$

1 - [Nitrosohydroxylamino] - p - menthanol - (8) - on - (2), Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure  $C_{10}H_{18}O_4N_2 = ON \cdot (HO)N \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \cdot CH_2 \end{array} > CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$  s. Syst. No. 2221.

#### b) Hydroxylaminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$ .

Oxim des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6), Oxaminooxim aus m-Xylochinol  $C_8H_{14}O_3N_2 = HO \cdot N : C \cdot \begin{array}{c} C(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \end{array} > C \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ OH \end{array}$ . B. Aus m-Xylochinol (Bd. VIII, S. 22) und freiem Hydroxylamin in absol. Methylalkohol (BAMBERGER, RUDOLF, B. 40, 2240). — Farblose, gekreuzte Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 171,5° (korr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, leicht in kaltem Aceton, ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, siedendem Äther, siedendem Chloroform, sehr wenig in Petroläther. Löslich in Säuren und Alkalien; die ätzalkalische Lösung ist leicht zersetzlich. — Die wäßr. Lösung reduziert rasch FEHLINGSche Lösung und andere Metallsalzlösungen. Mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung oder mit Eisenchlorid entsteht das Dioxim des 1.3 Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dions-(4.6) (Bd. VIII, S. 229). Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure führt zur Bildung von 4.6-Dimethyl-phenyldiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 183), asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) und asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486). Mit Natriumnitrit und Salzsäure bildet sich eine Verbindung  $C_{16}H_{22}O_7N_5(?)$  vom Zersetzungspunkt 183,5°. Kondensiert sich mit Aceton zu der Verbindung  $HO \cdot N : C_8H_{10}(OH) \cdot N \cdot \begin{array}{c} C(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array}$  (Syst. No. 4190), analog mit Benzaldehyd zu der Verbindung  $C_{15}H_{18}O_3N_2$  (Syst. No. 4194). Mit Benzoylchlorid und Sodalösung entsteht ein Tribenzoylderivat (s. u.). Gibt mit p-Nitrobenzoldiazoniumnitrat die Verbindung  $HO \cdot N : C_8H_{10}(OH) \cdot N(OH) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 2242).

Oxim des Methyläthers des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6), Oxaminooxim aus m-Xylochinol-methyläther  $C_8H_{16}O_3N_2 = HO \cdot N : C \cdot \begin{array}{c} C(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \end{array} > C \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus m-Xylochinol-methyläther (Bd. VIII, S. 23) und freiem Hydroxylamin in absol. Methylalkohol (BAMBERGER, RUDOLF, B. 40, 2257). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 156,5—157° (korr.); sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser; schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und Aceton.

Oxim des Äthyläthers des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6), Oxaminooxim aus m-Xylochinol-äthyläther  $C_{10}H_{18}O_3N_2 = HO \cdot N : C \cdot \begin{array}{c} C(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \end{array} > C \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Aus m-Xylochinol-äthyläther (Bd. VIII, S. 23) und freiem Hydroxylamin in absol. Methylalkohol: B., R., B. 40, 2256. — Farblose, naphthalinähnliche Blättchen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 161° (korr.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol, schwer in heißem Wasser und Benzol und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Aceton, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Aceton. — Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Reduziert FEHLINGSche Lösung rasch.

Tribenzoat des Oxims des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6)  $C_{29}H_{26}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O : N : C \cdot \begin{array}{c} C(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \cdot CH(NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \end{array} > C \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus dem Oxim des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) in Sodalösung mit Benzoylchlorid (B., R., B. 40, 2245). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 149—150° (korr.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Ligroin, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol und in kaltem Chloroform. Gibt keine Eisenchloridreaktion.

**c) Hydroxylaminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-8}O_2$ .**

[2-Hydroxylamino- $\alpha$ -oxy-benzyl]-aceton („o-Hydroxylamino-phenylmilchsäuremethylketon“)  $C_{10}H_{13}O_3N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Reduktion von [2-Nitro- $\alpha$ -oxy-benzyl]-aceton (Bd. VIII, S. 117) mit Zinkstaub in Salmiaklösung (KALLE & Co., D. R. P. 89978; *Fröll.* 4, 48). — Nadeln. F: 78°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Äther und Wasser; leicht löslich in verd. Säuren.

**d) Hydroxylaminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-10}O_2$ .**

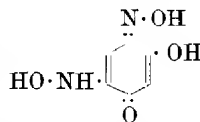
2-[ $\alpha$ -Hydroxylamino-4-methoxy-benzyl]-p-menthanon-(3), 2-[ $\alpha$ -Hydroxylamino-anisyl]-menthon  $C_{18}H_{27}O_3N =$   

$$CH_3 \cdot CH \begin{array}{c} \diagup CH[CH(NH \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3] \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \end{array} CH \cdot CH(CH_3)_2$$
*B.* Aus 2-Anisal-menthon (Bd. VIII, S. 142) und Hydroxylamin (MARTINE, *A. ch.* [8] 3, 139). — Krystalle. F: 165° bis 166°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

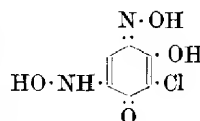
## 2. Hydroxylaminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

**a) Hydroxylaminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-8}O_3$ .**

5-Hydroxylamino-2-oxy-chinon-oxim-(1)  $C_6H_6O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 2.5-Dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 377) mit angesauerter Hydroxylaminlösung (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 2377; KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 41 89; K., BETSCH, *B.* 30, 2096). — Silberglänzende Blättchen; wird durch konz. Salzsäure violett gefärbt; löslich in Alkalien (N., SCH., *B.* 21, 2377). — Mit Salpetersäure (D: 1,35) entsteht Styphninsäure (Bd. VI, S. 830) (K., T.). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4.6-Diamino-resorcin (Bd. XIII, S. 788) (K., T.; K., B.; vgl. N., SCH., *B.* 22, 1656).



3-Chlor-5-hydroxylamino-2-oxy-chinon-oxim-(1)  $C_6H_5O_4N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 378) mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig Wasser (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 41, 89). — Krystallkörner. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und organischen Mitteln; löslich in Natronlauge. — Wird von Salpetersäure (D: 1,30) zu 2-Chlor-4.6-dinitro-resorcin oxydiert. Mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht 2-Chlor-4.6-diamino-resorcin (Bd. XIII, S. 788).

**b) Hydroxylaminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-18}O_3$ .**

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Hydroxylamino-2-oxy-benzyl]- $\alpha'$ -[2-oxy-benzal]-acetoxim, Oxaminooxim aus Disalicylalaceton  $C_{17}H_{18}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. HARRIES, *A.* 330, 202. — *B.* Durch ca. 3-stdg. Erhitzen von 20 g der Dinatriumverbindung des Disalicylalacetons (Bd. VIII, S. 352) mit 9 g salzsaurem Hydroxylamin in 200 ccm Alkohol (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] 14 II, 423). — Harte farblose Prismen (aus Alkohol). F: 207° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr wenig löslich in Benzol, Äther, Essigester, schwer in Alkohol; löslich in Kalilauge und Salzsäure; löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

Tetrabenzoylderivat  $C_{45}H_{34}O_8N_2 = C_{17}H_{14}O_4N_2(CO \cdot C_6H_5)_4$ . Harte Krystalle (aus Alkohol). F: 135°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol und Essigester, unlöslich in Ligroin (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] 14 II, 423).

## G. Hydroxylamino-carbonsäuren.

### 1. Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren.

#### a) Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$ .

##### 1. Hydroxylaminoderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

**2-Hydroxylamino-benzoesäure**  $C_7H_7O_3N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Man löst 261,5 g des Bariumsalzes der 2-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 370) in 1,5 l Wasser, kühlt auf 10° ab, fügt 75 g Ammoniumchlorid und dann allmählich unter Luftabschluß 150 g Zinkstaub hinzu; die Temperatur darf nicht über 20° steigen (BAMBERGER, PYMAN, *B.* 42, 2306; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 89978; *Frdl.* 4, 48). Entsteht ferner bei der Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure durch alkal. Zinnoxidullösung unter Luftabschluß (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* 56, 401, 428). — Weiße Nadeln (aus Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 142,5° (korr.) unter Aufschäumen; schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol, Ligroin, Petroläther, ziemlich leicht in Äther, leicht in kaltem Alkohol, Aceton und heißem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol und Aceton (B., P.). Ziemlich leicht löslich in 33%iger Schwefelsäure (B., P.). Löst sich bei Luftabschluß in Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung mit hellgelber Farbe; an der Luft färbt sich die alkal. Lösung rot (B., P.). Verändert sich am Licht (B., P.). Reduziert FEHLINGSche Lösung (B., P.). Wird in alkoh. Lösung durch eiskalte wäßrige Eisenchloridlösung zu 2-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 368) oxydiert (B., P.). Gibt beim Kochen mit Wasser im Kohlendioxidstrom Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 2214) und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (Bd. XIV, S. 591) (B., P.). Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf 2-Hydroxylamino-benzoesäure bei gewöhnlicher Temperatur werden Benzisoxazonon (Syst. No. 4278) und etwas Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2') erhalten, bei der Einw. von siedender verdünnter Schwefelsäure entsteht neben diesen Verbindungen 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (B., P.). 2-Hydroxylamino-benzoesäure gibt mit Eisessig in der Wärme Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2') (B., P.). Liefert mit 10%iger absolut-alkoholischer Kalilauge in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2'), 2-Nitro-benzoesäure und Anthranilsäure (B., P.). 2-Hydroxylamino-benzoesäure gibt in alkoh. Lösung mit 2-Nitroso-benzoesäure Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2') (B., P.). — Hydrochlorid. Krystalle (B., P.).

**2-Hydroxylamino-benzoesäure-äthylester**  $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch 2-stdg. Schütteln von 5 g 2-Nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 372) in 100 cm Äther mit 10 g Zinkstaub und 5 g Ammoniumchlorid in 150 cm Wasser, neben 2-Amino-benzoesäure-äthylester und Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester (BAMBERGER, PYMAN, *B.* 42, 2312; vgl. B., P., *B.* 36, 2700). — Weiße Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Sintert von ca. 75,5° ab und schmilzt bei 78,5°; äußerst schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Ligroin, Petroläther und siedendem Wasser, leicht in kaltem Benzol und heißem Ligroin, sehr leicht in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. Wird am Licht rasch gelb. Zersetzt sich etwas bei längerem Kochen mit Wasser. Leicht löslich in kalter 12—15%iger Salzsäure, aber schwerer als die freie Säure. Leicht löslich in verd. Natronlauge; die anfangs orangefarbene Lösung wird schnell farblos und liefert dann auf Zusatz von Salzsäure Benzisoxazonon. Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht, wohl aber Kupferacetat beim Erwärmen, sowie Silbernitrat. Wird von Oxydationsmitteln leicht in 2-Nitroso-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 369) übergeführt.

**2-[N-Methyl-hydroxylamino]-benzoesäure**  $C_8H_9O_3N = HO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von N-Methyl-benzisoxazonon  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{matrix} \cdot O$  (Syst. No. 4278) mit n-Natronlauge (B., P., *B.* 42, 2329). — Weiße Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 97°. Sehr wenig löslich in Ligroin, Petroläther und kaltem Benzol, ziemlich leicht in heißem Benzol, leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform. — Beim Aufbewahren oder bei der Einw. von Salzsäure entsteht N-Methyl-benzisoxazonon. Gibt mit alkal. Kaliumpermanganat 2-Nitroso-benzoesäure.

**2-[N-Äthyl-hydroxylamino]-benzoesäure**  $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch kurzes Kochen von N-Äthyl-benzisoxazonon (Syst. No. 4278) mit n-Natronlauge (B., P., *B.* 42, 2325). — Tafelchen (aus Äther). Nadeln (aus Benzol). F: 100,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroin, Benzol, Petroläther, ziemlich leicht in heißem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, heißem Benzol; löslich in Säuren; die Lösung

in Säuren trübt sich rasch unter Bildung von N-Äthyl-benzisoxazolon. Löst sich leicht in Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung mit citronengelber Farbe, die an der Luft allmählich in Rotbraun übergeht. Geht beim Stehen wieder in N-Äthyl-benzisoxazolon über. Die wäßr. Lösung reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte rasch. Mit Kaliumpermanganat entsteht in natronalkalischer Lösung 2-Nitroso-benzoesäure. Gibt mit salpetriger Säure eine Verbindung  $C_9H_9O_4N_2$  (s. u.).

Verbindung  $C_9H_9O_4N_2$ . B. Aus 2-[N-Äthyl-hydroxylamino]-benzoesäure in doppelt normaler Salzsäure gelöst, durch allmähliches Versetzen mit Natriumnitritlösung unter Eiskühlung (B., P., B. 42, 2327). — Gelbe Nadeln (aus Äther), gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 88—89°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Ligroin, Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol. Zersetzt sich mit siedendem Alkohol. Unlöslich in Säuren; schwer löslich in kalter Natronlauge. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

3,5-Dinitro-2-hydroxylamino-benzonitril, N-[4,6-Dinitro-2-cyan-phenyl]-hydroxylamin  $C_8H_5O_5N_4 = HO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CN$ . B. Aus Äthyläther-3,5-dinitro-salicylsäure-nitril (Bd. X, S. 124) in alkoh. Lösung und Hydroxylamin (BLANKSMA, R. 20, 415). Aus 2-Chlor-3,5-dinitro-benzonitril (Bd. IX, S. 416) mit Hydroxylamin (B.). — Gelbe Krystalle. F: 200°.

N-[3-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bezw.  $C_6H_5 \cdot HC \cdot \bigcirc \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  s. Syst. No. 4194.

5-Nitro-3-hydroxylamino-benzoesäure-methylester, N-[5-Nitro-3-carbo-methoxy-phenyl]-hydroxylamin  $C_8H_8O_5N_2 = HO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 3,5-Dinitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 414) in methylalkoholischer mit etwas konz. Ammoniak versetzter Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, neben 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-methylester (Bd. XIV, S. 416) (COHEN, McCANDLISH, Soc. 87, 1267). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure oder Benzol). F: 107—108°.

2-Nitro-4-hydroxylamino-benzoesäure-methylester, N-[3-Nitro-4-carbo-methoxy-phenyl]-hydroxylamin  $C_8H_8O_5N_2 = HO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4-Dinitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 412) analog 5-Nitro-3-hydroxylamino-benzoesäure-methylester (COHEN, McCANDLISH, Soc. 87, 1268). — Orange gelbe Nadeln. F: 108—110°.

2. Hydroxylaminoderivat der Phenylessigsäure  $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 431).

4-Hydroxylamino-phenylessigsäure-äthylester, N-[4-Carbäthoxymethyl-phenyl]-hydroxylamin  $C_{10}H_{13}O_3N = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Nitro-phenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 456) durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Lösung bei 67—72° bei Gegenwart von Ammoniumchlorid (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 306). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 64,5°. Reduziert FEHLINGSche Lösung.

3. Hydroxylaminoderivate der  $\beta$ -Phenyl-propionsäure  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 508).

$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure  $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. POSNER, B. 38, 2316. — B. Man versetzt eine methylalkoholische Lösung von Hydroxylamin, die durch Hinzufügen einer Lösung von 29,5 g Natrium in 750 ccm siedendem Methylalkohol zu einer Lösung von 90 g salzsaurem Hydroxylamin in 750 ccm siedendem Methylalkohol und nachfolgende Filtration der abgekühlten Lösung erhalten wird, mit 90 g Zimtsäure, kocht  $\frac{3}{4}$  Stde. und destilliert sofort auf  $\frac{1}{4}$  des Gesamtvolumens ab (POSNER, B. 39, 3519; vgl. P., B. 36, 4308). Aus  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäureoximhydrat (S. 55) beim Erwärmen mit Ammoniak (P., B. 40, 226). — Weiße Blättchen (aus viel Alkohol). Färbt sich bei ca. 150° rot und schmilzt dann bei 166° unter Zersetzung; schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform; leicht löslich in verd. Säuren, Alkalien, Alkalicarbonatlösung und Ammoniak (P., B. 39, 3519). — Reduziert FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte; bei 24-stdg. Stehen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entsteht das Phenylisoxazolon  $C_6H_5 \cdot \overset{\text{N} \cdot O \cdot CO}{\underset{|}{C}} - CH_2$  (Syst. No. 4279) (P., B. 36, 4309; 39, 3520; vgl. TINGLE, Am. 34,

471). Liefert beim mehrstündigen Erhitzen mit überschüssiger Hydroxylaminlösung  $\beta$ -Amino-hydrozimtsäure (Bd. XIV, S. 493) (P., B. 36, 4309; 38, 2316). Liefert bei der Einw. von salpe-

triger Säure (verd. Schwefelsäure + Natriumnitritlösung) unter Eiskühlung  $\beta$ -Nitrosohydroxylamino-hydrozimtsäure (Syst. No. 2221), die leicht in die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} = \text{CH}_2$  (Syst. 4278) übergeht (P., B. 39, 3524). Wird beim Erhitzen mit Wasser auf  $150^\circ$  in geringem Maße zersetzt; beim Erhitzen mit Alkohol auf  $120^\circ$ , sowie beim Kochen mit verd. Alkalien oder Mineralsäuren tritt Spaltung in Zimtsäure und Hydroxylamin ein (P., B. 36, 4309).  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure gibt bei kurzem Kochen mit Methylalkohol und konz. Salzsäure  $\beta$ -Methoxylamino-hydrozimtsäure (s. u.) (P., B. 39, 3522). Beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man  $\beta$ -[Diacetylhydroxylamino]-hydrozimtsäure (s. u.) (P., B. 39, 3520).

$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -phenyl-propionhydroxamsäureoximhydrat,  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäureoximhydrat  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NH} \cdot \text{OH})_2$ . B. Man versetzt 143 g salzsaures Hydroxylamin in 1200 ccm siedendem Methylalkohol mit einer Lösung von 46 g Natrium in 500 ccm Methylalkohol und läßt die eiskalt filtrierte Lösung mit 80 g Zimtsäuremethylester 3 Tage stehen (POSNER, B. 40, 222). Statt des Zimtsäuremethylesters kann auch der Zimtsäureäthylester verwendet werden (P.). — Weißes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Schmilzt frisch dargestellt bei  $118-119^\circ$ , nach mehrstündigem Trocknen im Exsiccator bei  $126^\circ$  unter Schäumen und Rotfärbung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich schwer in heißem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser (bei  $19^\circ$  1 g in ca. 30 ccm). Ziemlich leicht löslich in Natronlauge, sehr leicht in Ammoniak und in Säuren. Wird aus der Lösung in Ammoniak oder Schwefelsäure durch genaue Neutralisation unverändert gefällt. In Sodälösung nicht leichter löslich als in Wasser. Liefert mit Metallsalzen wie Bleiacetat, Quecksilberchlorid und Kupfersulfat Niederschläge. — Liefert beim Erwärmen mit Ammoniak  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure neben etwas Phenylisoxazonol (Syst. No. 4279), beim Kochen mit Wasser  $\beta$ -Amino-hydrozimtsäure (Bd. XIV, S. 493), beim Stehen mit Alkohol und Salzsäure  $\beta$ -Äthoxylamino-hydrozimtsäure (s. u.), mit salpetriger Säure  $\beta$ -Oxy-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 249). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung entstehen Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303), eine bei  $136-137^\circ$  schmelzende Verbindung  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$  und ein in Nadeln vom Schmelzpunkt  $100-101^\circ$  krystallisierendes Produkt (P., B. 40, 229).

$\beta$ -[O-Methyl-hydroxylamino]- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Methoxylamino-hydrozimtsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man löst 20 g  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure in einem Gemisch von je 30 ccm Methylalkohol und konz. Salzsäure, läßt entweder  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade stehen oder erhitzt eine Minute lang zum Sieden, gießt in Wasser und neutralisiert genau mit Soda (POSNER, B. 39, 3522). — Weiße Nadelchen (aus Benzol + Petroläther). F:  $101.5-102.5^\circ$ . Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, schwer in Wasser und Petroläther; sehr leicht löslich in verd. Säuren, Ätzalkalien und Soda; wird von freiem Alkali und von Ammoniak schon in der Kälte verseift. — Reduziert FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine zersetzliche N-Nitrosoverbindung, die beim Erwärmen mit Benzol in die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} = \text{CH}_2$  (Syst. No. 4278) übergeht.

$\beta$ -[O-Äthyl-hydroxylamino]- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Äthoxylamino-hydrozimtsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäureoximhydrat beim Stehen mit Alkohol und Salzsäure (POSNER, B. 40, 227). Man löst  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure in einem Gemisch von je 30 ccm Alkohol und konz. Salzsäure, läßt entweder  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade stehen oder erhitzt eine Minute lang zum Sieden, gießt in Wasser und neutralisiert genau mit Soda (P., B. 39, 3522, 3523). — Nadelchen (aus Petroläther + Benzol). F:  $74.5-75^\circ$ .

$\beta$ -[Diacetylhydroxylamino]- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -[Diacetylhydroxylamino]-hydrozimtsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure mit Essigsäureanhydrid (POSNER, B. 39, 3520). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $166-167^\circ$ . Löslich in Soda und Ätzalkalien, unlöslich in verd. Säuren.

$\beta$ -[Dibenzoylhydroxylamino]- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -[Dibenzoylhydroxylamino]-hydrozimtsäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure nach SCHOTTEN-BAUMANN (POSNER, B. 39, 3520). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $110^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser. Leicht löslich in Alkalien, schwer in Säuren.

$\beta$ -[Nitrosohydroxylamino]- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -[Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{ON} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  s. Syst. No. 2221.

$\alpha$ -Hydroxylamino- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bildet sich neben einer Verbindung  $(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_x$

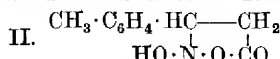
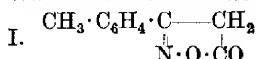


(s. bei  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure, Syst. No. 2221) beim Kochen von  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure mit Salzsäure; beim Neutralisieren mit Ammoniak scheidet sich zuerst die Verbindung  $(C_6H_5ON)_x$  aus (W. TRAUBE, *B.* **28**, 2301). — Prismen (aus Alkohol). F: 157—158°. Löslich in Säuren und Alkalien. — Wird durch salpetrige Säure in  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure zurückverwandelt. Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte.

$\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure  $C_9H_{10}O_4N_2 = ON \cdot N(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  s. Syst. No. 2221.

#### 4. Hydroxylaminoderivate der $\beta$ -p-Tolyl-propionsäure $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 645).

$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure  $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man versetzt 7 g salzsaures Hydroxylamin, gelöst in 75 ccm siedendem Methylalkohol, mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol, kühlt, filtriert und fügt zu der klaren Lösung 8 g 4-Methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 617) und kocht 1 Stde. (POSNER, OPPERMAN, *B.* **39**, 3705). — Blättchen (aus viel Alkohol). Färbt sich bei 170° rot und schmilzt bei 195°. Löslich in Eisessig und viel heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol, Ligroin und Wasser. Leicht löslich in Ätzalkalien, Soda und Säuren. — Reduziert in der



Kälte FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung. Als Produkt der Oxydation durch ammoniakalischer Silberlösung tritt p-Tolyl-isoxazolon (Formel I) (Syst. No. 4279) auf. Salpetrige Säure erzeugt zunächst eine unbeständige N-Nitroso-Verbindung; diese geht leicht in die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4278) über. Wird bei langem Kochen mit alkoh. Hydroxylaminlösung zu  $\beta$ -Amino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure (Bd. XIV, S. 512) reduziert. Gibt mit Alkoholen und Salzsäure äußerst leicht die entsprechenden  $\beta$ -[O-Alkylhydroxylamino]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäuren.

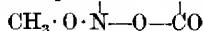
$\beta$ -[O-Methyl-hydroxylamino]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure  $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure mit Methylalkohol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (POSNER, OPPERMAN, *B.* **39**, 3709). — Nadelchen (aus Ligroin). F: 92°.

$\beta$ -[O-Äthyl-hydroxylamino]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure  $C_{12}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure mit Alkohol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (P., O., *B.* **39**, 3708). — Nadelchen (aus Ligroin). F: 87°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin, ziemlich schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Soda, Ätzalkalien und Säuren. Wird von freiem Alkali schon in der Kälte verseift. — Reduziert in der Kälte FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung.

$\beta$ -[Diacetylhydroxylamino]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure  $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure mit Essigsäureanhydrid (P., O., *B.* **39**, 3706). — Krystalle (aus Ligroin). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und Wasser. Löslich in Soda und Ätzalkalien, unlöslich in verd. Säuren.

$\beta$ -[Nitrosohydroxylamino]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure  $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(OH) \cdot NO] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. Syst. No. 2221.

$\beta$ -[N-Nitroso-O-methyl-hydroxylamino]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure  $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(O \cdot CH_3) \cdot NO] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -[O-Methyl-hydroxylamino]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure in verd. Schwefelsäure durch wäßr. Natriumnitritlösung unter Eiskühlung (P., O., *B.* **39**, 3710). — Fast farbloser Niederschlag. Läßt sich mit großer Vorsicht aus Ligroin umkrystallisieren. F: 53°. — Leicht zersetzlich unter Entstehung der Verbindung  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC - CH_2$  (Syst. No. 4278).



#### b) Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$ .

##### 1. Hydroxylaminoderivat der $\alpha$ -Phenyl-acrylsäure $C_9H_8O_2 = CH_2 : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 610).

$\beta$ -Hydroxylamino- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure-nitril  $C_9H_8ON_2 = HO \cdot NH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-nitril, Bd. X, S. 690.

**2. Hydroxylaminoderivate der  $\beta$ -Styryl-propionsäure**  $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 620).

**$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -styryl-propionhydroxamsäure**  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -styryl-propionhydroxamsäureoximhydrat (s. u.) durch Erwärmen mit absol. Methylalkohol oder durch Einw. von starkem Ammoniak (RIEDEL, SCHULZ, *A.* **367**, 34)<sup>1</sup>). — Krystalle (aus absol. Methylalkohol + absol. Äther). Zersetzt sich bei 131–133° unter Aufschäumen. Löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Löslich in verd. Säuren, Alkalien, Alkalicarbonaten und konz. Ammoniak. — Reduziert in der Kälte FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat 3-Styryl-isoxazonol

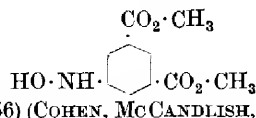
$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot \overset{N}{\underset{O \cdot CO}{\underset{|}{C}}} - CH_2 \quad (\text{Syst. No. 4280}).$$

**$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -styryl-propionhydroxamsäureoximhydrat**  $C_{11}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(NH \cdot OH)_2$ . Zur Konstitution vgl. POSNER, ROHDE, *B.* **42**, 2785. — *B.* Aus Cinnamalessigsäuremethylester (Bd. IX, S. 639) und Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung bei mehrtägigem Stehen in der Kälte (RIEDEL, SCHULZ, *A.* **367**, 32). — Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich zwischen 120° und 130°; leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther; leicht löslich in verd. Säuren, weniger löslich in Ätzalkalien, Alkalicarbonaten und konz. Ammoniak (RIE., SCH.). — Zersetzt sich bei dem Versuch, es umzukristallisieren, unter Bildung von  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -styryl-propionhydroxamsäure (RIE., SCH.). Reduziert FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (RIE., SCH.).

**Tetrabenzoyl- $[\beta$ -hydroxylamino- $\beta$ -styryl-propionhydroxamsäure]**  $C_{39}H_{30}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH[N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung von  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -styryl-propionhydroxamsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid (RIEDEL, SCHULZ, *A.* **367**, 35). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167–168°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

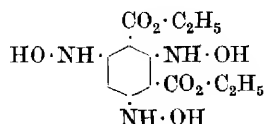
**2. Hydroxylaminoderivate der Dicarbonsäuren.****Hydroxylaminoderivate der Dicarbonsäuren**  $C_nH_{2n-10}O_4$ .**1. Hydroxylaminoderivate der Dicarbonsäuren**  $C_8H_6O_4$ .**1. Hydroxylaminoderivate der Isophthalsäure**  $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 832).

**5-Hydroxylamino-isophthalsäure-dimethylester**  $C_{10}H_{11}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-isophthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 840) mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer, mit etwas Ammoniak versetzter Lösung, neben 5-Amino-isophthalsäure-dimethylester (Bd. XIV, S. 556) (COHEN, McCANDLISH, *Soc.* **87**, 1269). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 158–160°.

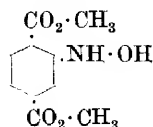


**2.4.6-Tris-hydroxylamino-isophthalsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{17}O_7N_3$  (nebenstehende Formel) bzw. **2.4.6-Trioximino-hexahydroisophthalsäure-diäthylester**

$HO \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(N \cdot OH) \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad C(N \cdot OH) \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . Vgl. hierzu BALLY, *B.* **21**, 1768; MOORE, *Soc.* **85**, 165.

**2. Hydroxylaminoderivat der Terephthalsäure**  $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 841).

**Hydroxylaminoterephthalsäure-dimethylester**  $C_{10}H_{11}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Nitroterephthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 852) mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer mit etwas Ammoniak versetzter Lösung neben Aminoterephthalsäure-dimethylester (Bd. XIV, S. 559) (COHEN, McCANDLISH, *Soc.* **87**, 1270). — Hellgelbe Krystallbüschel (aus Benzol). F: 157°.



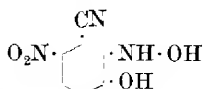
<sup>1</sup>) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2665.

**2. Hydroxylaminoderivat der  $\beta$ -Phenyl-glutarsäure  $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 878).**

$\beta$ -[2-Nitro-4-hydroxylamino-phenyl]-glutarsäure  $C_{11}H_{12}O_7N_2 = HO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Bei gemäßigter Einw. von Schwefelwasserstoff auf die ammoniakalische Lösung von  $\beta$ -[2,4-Dinitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 880) (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **36**, 2675; vgl. SCH., M., *B.* **35**, 2077). — Gelbe Nadeln. F: 165° (Zers.) (SCH., M., *B.* **36**, 2675). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 3,3'-Dinitro-azoxybenzol-bis-[ $\beta$ -glutarsäure]-(4,4')  $ON_2[C_6H_3(NO_2) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2]_2$  (Syst. No. 2214) (SCH., M., *B.* **36**, 2675). —  $NH_4C_{11}H_{11}O_7N_2$ . Säulen (aus Wasser) (SCH., M., *B.* **36**, 2675).

**H. Hydroxylamino-oxy-carbonsäuren.****1. Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.****a) Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-8}O_3$ .****1. Hydroxylaminoderivat der 3-Oxy-benzoesäure  $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 134).**

**6-Nitro-2-hydroxylamino-3-oxy-benzonitril, 4-Nitro-2-hydroxylamino-3-cyan-phenol, Purpursäure** aus **2,4-Dinitro-phenol, Metapurpursäure**  $C_7H_5O_4N_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BORSCHÉ, BÖCKER, *B.* **37**, 1844. — B. Trägt man in eine auf 60° erwärmte Lösung von 2 Tln. Cyankalium allmählich eine konzentrierte wäßrige oder verdünnte alkoholische Lösung von 1 Tl. 2,4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) ein, so scheidet sich metapurpursäures Kalium aus (PFAUNDLER, OFFENHEIM, *Z.* **1865**, 470; *J.* **1865**, 527; vgl. BAEYER, *J.* **1859**, 459); zur vollständigen Umsetzung bedarf es einer Temperatur von wenigstens 70°; man kann auch die siedenden Lösungen zusammenbringen (v. SOMMARUGA, *A.* **157**, 335; vgl. BORSCHÉ, *B.* **33**, 2720). Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 2,6-Dinitro-3-oxy-benzonitril, die mit wäßr. Ammoniak versetzt ist, unterhalb 25° (BORSCHÉ, GAHRTZ, *B.* **39**, 3365). — *Darst.* Man vermischt 24 g 2,4-Dinitro-phenol mit 30 g gepulvertem Cyankalium, fügt 40 ccm Wasser hinzu und erhitzt unter Rühren einige Minuten auf dem Wasserbade, bis die Mischung eine dunkelrote Farbe angenommen hat; man nimmt vom Wasserbad, setzt 60 ccm Wasser hinzu und mäßigt die unter Wärmeentwicklung stattfindende Reaktion durch zeitweiliges Einstellen in kaltes Wasser; man saugt das ausgeschiedene Kaliumsalz ab, wäscht mit wenig Wasser aus und krystallisiert aus heißer 1%iger Cyankaliumlösung um (Bo., *B.* **33**, 2720). Zur Darstellung der freien Metapurpursäure zerlegt man das Kaliumpurpurat mit verd. Phosphorsäure, äthert aus, stellt durch Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung das Ammoniumsalz dar und zerlegt dieses mit verd. Phosphorsäure (Bo., Bö., *B.* **37**, 1848, 1849). — Dunkelrotes Pulver. Zersetzt sich bei 92° unter Stickoxyd-entwicklung; ist in trockenem Zustande beständig (Bo., Bö.). — Behandelt man das Kaliumsalz mit Natriumnitrit und Essigsäure (Bo.), mit verd. Salpetersäure (D: 1,25) (Bo.) oder mit Kaliumhypobromitlösung (Bo., GA., *B.* **39**, 3361), so entsteht 2,6-Dinitro-3-oxy-benzonitril (Bd. X, S. 147); bisweilen entsteht bei letzterer Reaktion 4-Brom-2,6-dinitro-3-oxy-benzonitril (Bd. X, S. 147) (Bo., GA.). Beim Versetzen einer kalten Lösung des Kaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure entstehen 2,6-Dinitro-3-oxy-benzonitril, Stickoxyde und harzige Produkte (Bo.). —  $NH_4C_7H_4O_4N_3$ . Rote Kryställchen (Bo., Bö.). — Kaliumsalz. Dunkelrote Nadeln. Schmilzt oberhalb 250° und verpufft dann unter Feuererscheinung; ziemlich leicht löslich in Wasser und Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Aceton. Die blauschigrote Eisessiglösung färbt sich bald schmutziggelblich, die gelblichrote, wäßrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen (Bo., *B.* **33**, 2720). — Silbersalz. Dunkelroter, grünglänzender Niederschlag (FR., O., *Z.* **1865**, 471). —  $HO \cdot Ba \cdot C_7H_4O_4N_3 + H_2O(?)$ . Dunkelrote Nadelchen, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen (Bo., Bö.).



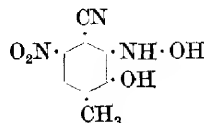
## 2. Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$ .

1. **Hydroxylaminoderivat der  $\alpha$ -Oxy-phenylessigsäure (Mandelsäure)**  $C_8H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 192).

2. **Hydroxylamino-mandelsäure-amid**  $C_8H_{10}O_3N_2 = HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . Vgl. hierzu Bd. X, S. 212 Anm.

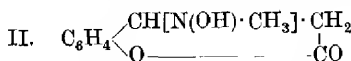
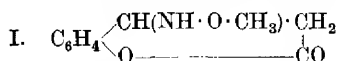
3. **Hydroxylaminoderivat der 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure**  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 237).

6. **Nitro-2-hydroxylamino-3-oxy-4-methyl-benzonitril, 6-Nitro-2-hydroxylamino-3-oxy-p-toluylsäure-nitril<sup>1)</sup>, 4-Nitro-6-hydroxylamino-5-cyan-o-kresol<sup>2)</sup>, Purpursäure aus 4,6-Dinitro-o-kresol<sup>2)</sup>, „o-Kresolpurpursäure“, „o-Kresylpurpursäure“**  $C_8H_4O_4N_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BORSCHKE, BÖCKER, *B.* **36**, 4359; **37**, 1845. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 4,6-Dinitro-o-kresol (Bd. VI, S. 368) und Kaliumcyanid in alkoh. Lösung (Bo., LOCATELLI, *B.* **35**, 571), besser in wäbr. Lösung (Bo., BÖCKER, *B.* **37**, 1850). — Dunkelrot-violettes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 180° unter Entwicklung von Stickoxyd; ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (Bo., Bö., *B.* **37**, 1851). — Behandelt man das Kaliumsalz mit Salpetersäure (D: 1,395) (Bo., Lo.; Bo., Bö., *B.* **36**, 4359) oder mit Kaliumhypobromitlösung bei 0° (Bo., GAHRTZ, *B.* **39**, 3362), so entsteht 2,6-Dinitro-3-oxy-p-tolunitril (Bd. X, S. 239). —  $NH_4C_8H_4O_4N_3$ . Rote Krystalle (Bo., Bö., *B.* **37**, 1850). —  $KC_8H_4O_4N_3$ . Dunkelrotes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther; die wäbr. Lösung zersetzt sich beim Erwärmen (Bo., Lo.).

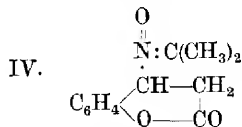
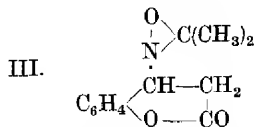


3. **Hydroxylaminoderivat der  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-propionsäure**  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 241).

$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-propionhydroxamsäure,  $\beta$ -Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäure  $C_9H_{12}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Cumarin (Syst. No. 2464) und 3 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Methylalkohol bei mehrtägigem Stehen bei 20—25° (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **39** I, 191; **40** I [1910], 206; *R. A. L.* [5] **18** II, 185). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130° bis 131°; schwer löslich in Äther und Benzol, etwas löslich in warmem Essigester, löslich in Alkohol, langsam löslich in kaltem Wasser mit neutraler Reaktion; leicht löslich in verd. Salzsäure, schwer in Alkalicarbonaten; gibt in wäbr. Lösung mit Eisenchlorid eine Rot-violett-färbung (F., C., *G.* **39** I, 193). — Läßt sich in trockenem Zustande in diffusum Licht unverändert aufbewahren (F., C., *G.* **39** I, 195). Wird beim Schmelzen unter Entwicklung



von Stickstoff und Bildung von Cumarin zersetzt (F., C., *G.* **39** I, 195). Reduziert in wäbr. Lösung FEHLINGSche Lösung in der Kälte (F., C., *G.* **39** I, 195). Wird von verd. Salzsäure in der Kälte, sehr schnell beim Erwärmen unter Bildung von Hydroxylamin und Cumarin zersetzt (F., C., *G.* **39** I, 195). Liefert mit rauchender Salzsäure 4-Hydroxylamino-3,4-dihydro-cumarin (Syst. No. 2651) (F., C., *R. A. L.* [5] **18** II, 186). Gibt beim Verdampfen der



wäbrig-ammoniakalischen sowie der wäbrig-alkoholischen Lösungen Cumarin und  $\beta$ -Amino-hydro-o-cumarsäure (Bd. XIV, S. 604) (F., C., *G.* **39** I, 195). Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Kalilauge entsteht 4-Methylhydroxylamino-3,4-dihydro-cumarin der Formel I (s. o.)

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

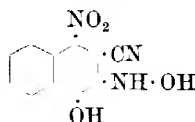
<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „o-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

oder II (S. 59) (Syst. No. 2651) (F., C., *G.* **39** I, 197). Beim Erhitzen mit Aceton in Gegenwart von konz. Salzsäure wird die Verbindung  $C_{12}H_{13}O_3N$  der Formel III oder IV (S. 59) (Syst. No. 4190) gebildet (F., C., *G.* **39** I, 196).

$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-propionhydroxamsäureoximhydrat,  $\beta$ -Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäureoximhydrat  $C_9H_{15}O_6N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(NH \cdot OH)_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Cumarin und 3 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Methylalkohol beim mehrtägigen Stehen unter Eiskühlung (POSNER, *B.* **42**, 2526; FRANCESCO, CUSMANO, *R. A. L.* [5]. **18** II, 185; *G.* **40** I [1910], 206). — Schneeweißes krystallinisches Pulver. Wenig beständig. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure unter Färbung, weitgehend beim Erhitzen auf  $100^\circ$  (F., C.). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei  $123^\circ$ ; zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur am Licht allmählich unter Rotfärbung (P.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (mit alkal. Reaktion, F., C.), in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol; leicht löslich in Säuren und Basen; in Soda nicht leichter löslich als in Wasser (P.). — Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte (P.). Beim Erhitzen der alkoh. Lösung entsteht  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-propionhydroxamsäure und dann  $\beta$ -Amino-hydro-o-cumarsäure (F., C.). Liefert mit rauchender Salzsäure 4-Hydroxylamino-3,4-dihydro-cumarin (Syst. No. 2651) (F., C.).

## b) Hydroxylaminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-14}O_3$ .

1-Nitro-3-hydroxylamino-4-oxy-naphthoesäure-(2)-nitril, 4-Nitro-2-hydroxylamino-3-cyan-naphthol-(1), Purpursäure aus 2,4-Dinitro-naphthol-(1), „Naphthylpurpursäure“  $C_{11}H_7O_4N_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BORSCHÉ, GAHRTZ, *B.* **39**, 3364. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von 2,4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) mit Kaliumcyanid in wäbr. Lösung, neben der Verbindung  $C_{22}H_{10}O_4N_4$  (Indophan) (Bd. VI, S. 618) (v. SOMMARUGA, *A.* **157**, 328). — *Darst.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man 2,4-Dinitro-naphthol-(1) in der etwa 40-fachen Gewichtsmenge Alkohol löst und zu der siedenden Lösung allmählich eine konzentriert-wäßrige Lösung von Kaliumcyanid, die man mit soviel Alkohol versetzt hat, daß das Kaliumcyanid eben noch gelöst bleibt, hinzufügt (v. S., *A.* **157**, 331). — Die freie Verbindung ließ sich aus ihren Salzen nicht abscheiden (v. S.). — Das Kaliumsalz gibt mit Kaliumhypobromitlösung das Kaliumsalz des 2,4-Dinitro-3-cyan-naphthols-(1) (Bd. X, S. 337) (B., *G.*). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Ätzkali werden Benzoesäure, Phthalsäure und eine Benzoltricarbonsäure gebildet (v. S.). —  $NH_4C_{11}H_6O_4N_3$  (bei  $100^\circ$ ). Dunkelbraune, undeutlich krystallinische, metallglänzende Masse (v. S.). —  $KC_{11}H_6O_4N_3$  (bei  $100^\circ$ ). Dunkelbraune Krystalle (aus Wasser) (v. S.). —  $Ca(C_{11}H_6O_4N_3)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Dunkelbrauner, amorpher Niederschlag (v. S.). —  $Ba(C_{11}H_6O_4N_3)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Gleich dem Calciumsalz (v. S.).



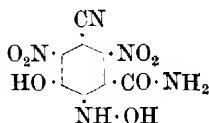
## 2. Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

### Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$ .

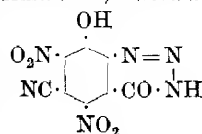
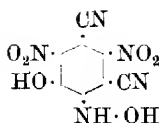
#### 1. Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_5$ .

1. *Hydroxylaminoderivate der 5-Oxy-isophthalsäure*  $C_8H_6O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$  (Bd. X, S. 504).

2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-5-oxy-isophthalsäure-amid-(3)-nitril-(1), 2,4-Dinitro-6-hydroxylamino-5-oxy-3-cyan-benzamid, Purpursäure  $C_8H_5O_7N_3$  aus Pikrinsäure  $C_6H_3O_7N_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Pikrinsäure und Cyankalium in wäbr. Alkohol bei  $50-60^\circ$  (BORSCHÉ, BÖCKER, *B.* **37**, 4397). —  $KC_8H_4O_7N_3$ . Dunkles Pulver. Läßt sich aus 3%iger Cyankalium-Lösung umkrystallisieren. Ist explosiv.

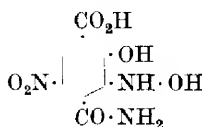


**2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-5-oxy-isophthalsäure-dinitril, 4,6-Dinitro-2-hydroxylamino-3,5-dicyan-phenol, Purpursäure**  $C_8H_2O_8N_5$  aus **Pikrinsäure**, **Isopurpursäure**, **Pikrocyaminsäure**  $C_8H_2O_8N_5$ , s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BORSCHÉ, *B.* **33**, 2719, 2995; Bo., BÖCKER, *B.* **37**, 4389, 4390. — *B.* Man erhält das Kaliumsalz, wenn man eine 60° warme Lösung von 2 Tln. Kaliumcyanid in 4 Tln. Wasser in eine heiße Lösung von 1 Tln. Pikrinsäure in 9 Tln. Wasser allmählich einträgt (HLASWETZ, *A.* **110**, 290; vgl. BAERYER, *J.* **1859**, 458). Wie KCN wirkt auch NaCN (H.) oder  $Zn(CN)_2$  (VARET, *Bl.* [3] **5**, 482) auf Pikrinsäure, nicht aber CuCN oder AgCN (V.). — *Darst.* 200 g feingepulverte Pikrinsäure werden in eine Lösung von 400 g Kaliumcyanid in  $1\frac{1}{2}$  l Wasser langsam eingeführt, so daß die Temperatur nicht über 35° steigt; nach Zugabe von 4 l Wasser wird der Brei dann noch 4–5 Stdn. bei 25–30° durchgerührt; der Niederschlag wird abgesaugt, mit  $1\frac{1}{2}$  l heißem Wasser angerührt und gepreßt (NIETZKI, PETRI, *B.* **33**, 1788). Man löst 10 g Pikrinsäure in 170 ccm Alkohol und vermischt bei Zimmertemperatur langsam mit einer Lösung von 10 g Kaliumcyanid in 40 ccm Wasser, man rührt gut durch, bis das Ganze eine homogene Masse bildet; nach mehrstündigem Stehen saugt man das Kaliumisopurpurat ab und kristallisiert es aus Wasser um; man erhält die freie Isopurpursäure durch Verreiben des Kaliumsalzes in einer eisgekühlten Schale mit wäßr. Phosphorsäure (Bo., BÖ., *B.* **37**, 4396). — Dunkelviolett Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln unter Zersetzung (Bo., BÖ., *B.* **37**, 4397). — Bei der Einw. von salpetriger Säure (konz. Salzsäure + Natriumnitrit) entsteht ein Produkt, das beim Auflösen in Kaliumcarbonatlösung die Dikaliumverbindung des Dinitrooxyoxocyanbenzotriazindihydrids der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3944) liefert (NIETZKI, PETRI, *B.* **33**, 1790; Bo., *B.* **33**, 2719; vgl. dazu FIERZ, BRÜTSCH, *Helv. chim. Acta* **4** [1921], 377). —  $NH_4C_8H_2O_8N_5$  (Bo., BÖ., *B.* **37**, 4396). Braunrote Krystalle mit grünem Glanze (aus Wasser). In kaltem Wasser sehr wenig löslich; die Lösung in warmem Wasser ist intensiv purpurfarben (H.). —  $KC_8H_2O_8N_5$  (Bo., BÖ., *B.* **37**, 4396). Braunrote, grünglänzende Schuppen. Verpufft bei ca. 215° und beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure; wenig löslich in kaltem Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Pottaschelösung ausgefällt; die kleinste Menge Salz färbt Wasser rot (H.). —  $AgC_8H_2O_8N_5$  (bei 100°). Brauner Niederschlag. Löslich in viel siedendem Wasser (H.). — Calciumsalz. Grünglänzende wasserhaltige Nadeln (H.). —  $Ba(C_8H_2O_8N_5)_2$  (bei 100°). Zinnoberroter Niederschlag. Schwer löslich in kaltem, völlig in heißem Wasser (H.). —  $Pb(C_8H_2O_8N_5)_2$  (bei 100°). Braunroter Niederschlag, der bald dunkelviolettbraun wird (H.).



**2. Hydroxylaminoderivate der Oxyterephthalsäure**  $C_8H_6O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$  (Bd. X, S. 505).

**5-Nitro-3-hydroxylamino-2-oxy-terephthalsäure-amid-(4)**  $C_8H_7O_7N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz des 5-Nitro-3-hydroxylamino-2-oxy-terephthalsäure-äthylester-(1)-nitrils-(4) (s. u.) mit 10%iger Kalilauge und zerlegt das entstehende Dikaliumsalz durch Phosphorsäure oder schweflige Säure (BORSCHÉ, GAHRTZ, *B.* **38**, 3539). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 187–188°. Schwer löslich in Äther. —  $K_2C_8H_5O_7N_3 + H_2O$ . Grüne metallglänzende Krystalle (aus Wasser).



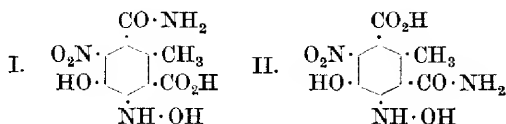
**5-Nitro-3-hydroxylamino-2-oxy-terephthalsäure-äthylester-(1)-nitril-(4), 5-Nitro-3-hydroxylamino-4-cyan-salicylsäure-äthylester<sup>1)</sup>, Purpursäure aus 3,5-Dinitro-salicylsäure-äthylester**  $C_{10}H_7O_6N_3 = HO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim langsamen Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung von 3,5-Dinitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 123) mit warmer wäßr. Kaliumcyanidlösung; man zerlegt das Salz durch ziemlich konzentrierte wäßrige Phosphorsäure (BORSCHÉ, BÖCKER, *B.* **37**, 1851; Bo., GAHRTZ, *B.* **38**, 3538). — Blutrote Nadeln oder Schuppen (aus warmem Eisessig). F: 186° (Zers.); ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Äther, unlöslich in Wasser (Bo., BÖ.). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht (neben anderen Produkten) 3,5-Dinitro-2-oxy-terephthalsäure-äthylester-(1)-nitril-(4) (Bd. X, S. 507) (Bo., G.). Wird von konz. Schwefelsäure leicht gelöst unter Umlagerung in 5-Nitro-3-amino-2,6-dioxy-terephthalsäure-äthylester-(1)-nitril-(4) (Bd. XIV, S. 645) (Bo., G.). Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht 5-Nitro-3-hydroxylamino-2-oxy-terephthalsäure-amid-(4) (s. o.) (Bo., G.). —  $NH_4C_{10}H_8O_6N_3$ . Rote Nadeln (Bo., BÖ.). —  $KC_{10}H_8O_6N_3$ . Ziegelrote Nadeln (aus Wasser) (Bo., BÖ.). — Anilinsalz  $C_6H_7N + C_{10}H_8O_6N_3$ . Rote Nadeln. F: 132° bis 133°; wird durch Alkohol zerlegt (Bo., G.).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

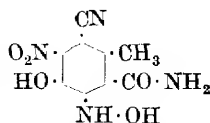
## 2. Hydroxylaminoderivate der 5-Oxy-2-methyl-isophthalsäure $C_9H_8O_5$ $= HO \cdot C_6H_4(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**6-Nitro-4-hydroxylamino-5-oxy-2-methyl-isophthalsäure-monoamid**  $C_9H_9O_5N_3$ , Formel I oder II. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz des 6-Nitro-4-

hydroxylamino-5-oxy-2-methyl-isophthalsäure-amid-(3)-nitrils-(1) (s. u.) mit Ätzkali in wenig Wasser auf dem Wasserbade und zerlegt das entstandene Kaliumsalz mit Phosphorsäure (BORSCHÉ, BÖCKER, *B.* 37, 4393). — Blauschwarze Krystalle. Fast unlöslich in Wasser. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. —  $KC_9H_8O_7N_3$ . Nadeln (aus Wasser).

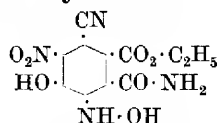


**6-Nitro-4-hydroxylamino-5-oxy-2-methyl-isophthalsäure-amid-(3)-nitril-(1), 4-Nitro-6-hydroxylamino-5-oxy-2-methyl-3-cyan-benzamid, Purpursäure aus 2,6-Dinitro-p-kresol<sup>1)</sup>**, „p-Kresolpurpursäure“, „p-Kresylpurpursäure“  $C_9H_8O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine warme alkoholische Lösung von 2,6-Dinitro-p-kresol (Bd. VI, S. 414) mit wäßr. Kaliumcyanidlösung und unterhält die eingetretene Reaktion durch wiederholtes Eintauchen in 80° warmes Wasser; das hierbei erhaltene Kaliumsalz zersetzt man durch wäßr. Phosphorsäure unter Eiskühlung (BORSCHÉ, BÖCKER, *B.* 37, 4392; vgl. Bo., LOCATELLI, *B.* 35, 575). — Dunkelbraunes Pulver. Verpufft beim Erhitzen ohne zu schmelzen; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; die Lösungen zersetzen sich rasch; die freie Säure sowie ihre Salze geben mit Alkali befeuchtet Violettfärbung, mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure Rotfärbung (Bo., Bö.). — Die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes liefert mit Natriumnitrit und 10%iger Essigsäure unter Kühlen ein Produkt, das mit etwas Salpetersäure und Silbernitratlösung eine Verbindung der Zusammensetzung  $Ag_2C_9H_5O_9N_5$  liefert (Bo., L.). —  $NH_4C_9H_5O_9N_4$ . Braunes Krystallpulver (Bo., Bö.). —  $KC_9H_7O_9N_4$ . Braune Nadeln (aus 10%iger KCN-Lösung) (Bo., L.).

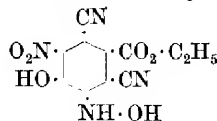


## 3. Hydroxylaminoderivate einer Oxy-carbonsäure mit 7 Sauerstoffatomen.

**6-Nitro-4-hydroxylamino-5-oxy-benzol-[carbonsäure-äthylester]-(2)-[carbonsäure-amid]-(3)-[carbonsäure-nitril]-(1), 6-Nitro-4-hydroxylamino-5-oxy-hemimellitsäure-äthylester-(2)-amid-(3)-nitril-(1), 4-Nitro-6-hydroxylamino-5-oxy-3-cyan-phthalsäure-äthylester-(2)-amid-(1), Purpursäure  $C_{11}H_{10}O_7N_4$  aus 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester  $C_{11}H_{10}O_7N_4$** , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 184) in Alkohol und wäßr. Cyankalium bei längerem Erwärmen auf 80°; man zersetzt dasselbe mit wäßr. Phosphorsäure (BORSCHÉ, BÖCKER, *B.* 37, 4395). — Roter voluminöser Niederschlag. —  $NH_4C_{11}H_9O_7N_4$ . Ähnelt dem Kaliumsalz. —  $KC_{11}H_9O_7N_4$ . Ziegelrote Nadeln (aus Wasser).



**6-Nitro-4-hydroxylamino-5-oxy-benzol-[carbonsäure-äthylester]-(2)-bis-[carbonsäure-nitril]-(1.3), 6-Nitro-4-hydroxylamino-5-oxy-hemimellitsäure-äthylester-(2)-dinitril-(1.3), 5-Nitro-3-hydroxylamino-4-oxy-2,6-dicyan-benzoesäure-äthylester, Purpursäure aus der Verbindung  $C_{11}H_9O_7N_4K$  (Bd. X, S. 185)  $C_{11}H_8O_8N_4$** , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man die Verbindung  $C_{11}H_9O_7N_4K$  (aus 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol) (Bd. X, S. 185) aus Wasser umkrystallisiert (BORSCHÉ, BÖCKER, *B.* 37, 4394). — Bräunlichgrün.



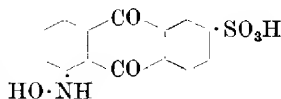
<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

## J. Hydroxylamino-oxo-carbonsäure.

$\varepsilon$ -Hydroxylamino- $\gamma$ -oximino- $\varepsilon$ -styryl- $n$ -capronsäure,  $\varepsilon$ -Hydroxylamino- $\gamma$ -oximino- $\eta$ -phenyl- $\zeta$ -heptylen- $\alpha$ -carbonsäure, Oxaminooxim aus  $\delta$ -Cinnamalävalinsäure  $C_{14}H_{15}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(N : OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\delta$ -Cinnamalävalinsäure (Bd. X, S. 743) und Hydroxylamin in alkal. Lösung (RUPE, SPEISER, *B.* 38, 1118). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich von 130° an. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in kalter Sodalösung und in kalter Natronlauge, löslich beim Erwärmen.

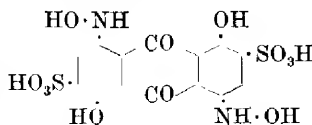
## K. Hydroxylamino-oxo-sulfonsäure.

5-Hydroxylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Hydroxylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)  $C_{14}H_9O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 1 Tl. des Natriumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) in 20 Tln. Wasser mit  $\frac{1}{2}$  Tl. Traubenzucker auf 45—50° und fügt 2 Tle. Natronlauge (1 : 3) hinzu; man säuert die tiefgrüne Lösung an, filtriert warm und salzt mit NaCl aus (WACKER, *B.* 35, 667). — Bei der Einw. von Ferricyankalium auf die alkal. Lösung bis zum Verschwinden der grünen Farbe wird 5-Nitroso-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) erhalten (W., *B.* 35, 668). Bei der Behandlung mit Natriumnitrit in saurer Lösung erhält man 5-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) (W., *B.* 35, 2597). Wird von konz. Schwefelsäure bei 70—80° in 4-Amino-1-oxo-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 871) umgelagert (W., *B.* 35, 668). —  $NaC_{14}H_9O_6NS$ . Rotbrauner Niederschlag. Löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe (W., *B.* 35, 668).

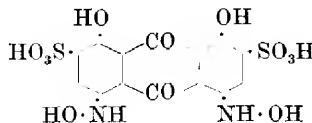


## L. Hydroxylamino-oxy-oxo-sulfonsäuren.

4,8-Bis-hydroxylamino-1,5-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2,6), 4,8-Bis-hydroxylamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2,6)  $C_{14}H_{10}O_{12}N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 5 kg des Natriumsalzes der 4,8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2,6) (Bd. XI, S. 358) in 250 l Wasser eine Lösung von 8 kg Zinnchlorür in 30 l Wasser und 30 l konz. Salzsäure und erwärmt auf 50—60° (BAYER & Co., D. R. P. 100137; *C.* 1899 I, 655). — Blauer Farbstoff. Die Lösung in Wasser ist blau mit rötlichem Stich, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb; Absorptionsspektrum: B. & Co., D. R. P. 100137. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) auf 60—70° 1.5.9.10-Tetra-oxo-4,8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2,6) (Bd. XI, S. 344) (B. & Co., D. R. P. 116746; *C.* 1901 I, 149).



4,5-Bis-hydroxylamino-1,8-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2,7), 4,5-Bis-hydroxylamino-chrysazin-disulfonsäure-(2,7)  $C_{14}H_{10}O_{12}N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 5 kg des Natriumsalzes der 4,5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2,7) (Bd. XI, S. 360) eine Lösung von 8 kg Zinnchlorür in 30 l Wasser und 30 l konz. Salzsäure und erwärmt auf 50—60° (BAYER & Co., D. R. P. 100137; *C.* 1899 I, 655). Entsteht ferner aus 4,5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2,7) durch Schwefelsesquioxid (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure) bei 40—50°, zweckmäßig in Gegenwart von Borsäure (B. & Co., D. R. P. 119229; *C.* 1901 I, 867). — Blauer Farbstoff. Die Lösung in Wasser ist violett, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb; Absorptionsspektrum: B. & Co., D. R. P. 100137. — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) auf 60—70° entsteht 1.8.9.10-Tetraoxo-4,5-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2,7) (Bd. XI, S. 344) (B. & Co., D. R. P. 116746; *C.* 1901 I, 149).





## M. Amino-hydroxylamine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Hydroxylamine sind.)

### 1. Hydroxylaminoderivate der Monoamine.

#### Hydroxylaminoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$ .

##### 1. Hydroxylaminoderivate des Aminobenzols $C_6H_7N = H_2N \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

**2-Hydroxylamino - acetanilid, N - [2 - Acetamino - phenyl] - hydroxylamin**  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Entsteht bei der elektrochemischen Reduktion von 10 g 2-Nitro-acetanilid (Bd. XII, S. 691) in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig, 200 ccm 50—60%igem Alkohol und 10 g Natriumacetat, neben 2,2'-Bis-acetamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216) und 2,2'-Bis-acetamino-azobenzol (Syst. No. 2172) (BRAND, STÖHR, *B.* **39**, 4066). — Konnte nur in Lösung erhalten werden. Diese scheidet bei längerem Stehen 2,2'-Bis-acetamino-azobenzol ab; diese Umwandlung erfolgt rascher in Gegenwart von Alkali, daneben entstehen 2,2'-Bis-acetamino-azoxybenzol und 2-Methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474). Bei der Oxydation mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid in Gegenwart von Natriumacetat entsteht 2-Nitroso-acetanilid [Benzochinon-(1.2)-acetimid-oxim, Bd. VII, S. 600]. Mit überschüssiger 40%iger Formaldehydlösung erhält man Bis-[N-(2-acetamino-phenyl)-hydroxylamino]-methan (s. u.). Kondensiert sich mit 2-Nitroso-acetanilid in Alkohol zu 2,2'-Bis-acetamino-azoxybenzol, die Reaktion wird durch Gegenwart von Salzsäure merklich beschleunigt und tritt bei Gegenwart von Natronlauge sofort ein.

**Bis-[N-(2-acetamino-phenyl)-hydroxylamino]-methan**  $C_{17}H_{20}O_4N_4 = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(OH)]_2CH_2$ . Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* **35**, 1875, 1876. — *B.* Aus 2-Hydroxylamino-acetanilid (s. o.) und überschüssiger Formaldehydlösung (BRAND, STÖHR, *B.* **39**, 4066). — Gelbe Nadeln. *F.*: 144° (Zers.); löslich in fast allen organischen Mitteln (BR., ST.). — Geht beim Kochen mit Alkohol, sowie mit Säuren oder Alkalien in 2,2'-Bis-acetamino-azoxybenzol über (BR., ST.).

**N-[4-Acetamino-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 4194.

**N,N'-Bis-[4-amino-phenyl]-glyoxaldiisoxim**  $C_{14}H_{14}O_2N_4 = [H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(O) : CH]_2$  bzw.  $[H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH]_2$  und **N,N'-Bis - [4 - dialkylamino - phenyl] - glyoxaldiisoxime** s. Syst. No. 4620.

**N,N - Dimethyl - 4 - [nitrosohydroxylamino] - anilin, N - Nitroso - N - [4-dimethyl-amino-phenyl] - hydroxylamin**  $C_8H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot NO$  s. 4-Dimethyl-amino phenylnitrosohydroxylamin, Syst. No. 2221.

##### 2. Hydroxylaminoderivat des 2-Amino-1-methyl-benzols $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 772).

**N,N-Bis-[2-amino-benzyl]-hydroxylamin**  $C_{14}H_{17}ON_3 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ . *B.* Bei der Reduktion von N,N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydroxylamin (S. 27) in Alkohol mit Zinkstaub und Salzsäure bei höchstens 40° (PAAL, POLLER, *B.* **30**, 60). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 142°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin.

### 2. Hydroxylaminoderivate der Diamine.

#### a) Hydroxylaminoderivate eines Diamins $C_nH_{2n-12}N_2$ .

**α-Hydroxylamino-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan**  $C_{17}H_{23}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Beim gelinden Erwärmen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. salzsauren Hydroxylamins in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumdicarbonat (WEIL, *B.* **27**, 1404). — Farblose Krystalle. Schmilzt bei 154° unter Zersetzung.

**$\alpha$ -Hydroxylamino-4,4'-bis-diäthylamino-diphenylmethan**  $C_{21}H_{31}ON_3 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-diäthylamino-benzhydrol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in Alkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1002). — Farblose Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 128—129°.

### b) Hydroxylaminoderivat eines Diamins $C_nH_{2n-20}N_2$ .

**$\alpha$ -Hydroxylamino-4,4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan**  $C_{23}H_{27}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Beim kurzen Kochen einer alkoh. Lösung der Carbinolbase des Malachitgrüns (Bd. XIII, S. 743) mit einer durch Natriumdicarbonat alkalisch gemachten, konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (WEIL, *B.* **28**, 211). — Farbloses Krystallpulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 168° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol.

## N. Oxy-amino-hydroxylamin.

**N,N'-Bis-[2-oxy-4-diäthylamino-phenyl]-glyoxaldiisoxim**  $C_{22}H_{30}O_4N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot N(O):CH-]_2$  bezw.  $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot N-O-CH-]_2$  s. Syst. No. 4620.

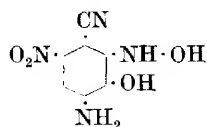
## O. Oxo-amino-hydroxylamine.

**$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -[4-amino-phenyl]-propiophenon-oxim, Oxaminooxim** aus  $\omega$ -[4-Amino-benzal]-acetophenon  $C_{15}H_{17}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\omega$ -[4-Amino-benzal]-acetophenon (Bd. XIV, S. 115) in Alkohol mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Soda (RUPE, PORAT-KOSCHITZ, *C.* **1906** II, 1761). — Prismatische Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 178.5—179°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, leicht in Pyridin.

**Benzyl- $[\beta$ -hydroxylamino- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-dimethylamino-phenyl)-äthyl]-keton**  $C_{24}H_{28}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus [4-Dimethylamino-benzal]-dibenzylketon (Bd. XIV, S. 127) in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (MAYERHOFER, *M.* **28**, 595). — Fast weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156° (Zers.). Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Erhitzen.

## P. Hydroxylamino-amino-oxy-carbonsäure.

**6-Nitro-2-hydroxylamino-4-amino-3-oxy-benzonitril, 4-Nitro-6-amino-2-hydroxylamino-3-cyan-phenol, Purpursäure aus Pikraminsäure**  $C_7H_5O_4N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Pikraminsäure (Bd. XIII, S. 394) mit Kaliumcyanid in Wasser neben dem Kaliumsalz des 2,6-Dinitro-4-amino-3-oxy-benzonitrils (BORSCHKE, HEYDE, *B.* **38**, 3940). —  $NH_4C_7H_5O_4N_4$ . Rote Flocken. —  $KC_7H_5O_4N_4 + H_2O$ . Dunkelrotes, grünglänzendes Krystallpulver.



# XI. Hydrazine.

## A. Monohydrazine.

### 1. Monohydrazine $C_nH_{2n+2}N_2$ .

#### 1. 3-Hydrazino-1-methyl-cyclohexan, 3-Methyl-cyclohexylhydrazin

$C_7H_{16}N_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus dem [3-Methyl-cyclohexyl]-hydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure (KISHNER, *JK.* 39, 1243; *C.* 1908 I, 1177; vgl. *JK.* 31, 882; *C.* 1900 I, 653). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 209,5—210,5°;  $D_4^{20}$ : 0,9274; leicht löslich in Wasser;  $n_D^{20}$ : 1,4786;  $[\alpha]_D^{20}$ : —9,66° (K., *JK.* 39, 1243). — An der Luft leicht oxydierbar (K., *JK.* 39, 1243). Ferricyankalium oxydiert zu Methylcyclohexan (Bd. V, S. 29) (K., *JK.* 31, 1038; *C.* 1900 I, 958).

[3-Methyl-cyclohexyl]-hydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3)  $C_{14}H_{26}N_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH}_2$ . *B.* Aus dem Azin des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (Bd. VII, S. 16) mit Natrium und Alkohol (KISHNER, *JK.* 39, 1242; *C.* 1908 I, 1177). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man linksdrehendes 3-Methyl-cyclohexylamin (3-Amino-1-methyl-cyclohexan; Bd. XII, S. 10) bromiert und das entstandene Bromamin mit Silberoxyd behandelt (K., *JK.* 31, 882; *C.* 1900 I, 653). —  $Kp_{90}$ : 214°;  $a_D$ : —26,54° ( $l = 10$  cm). Zerfällt mit Salzsäure in 3-Methyl-cyclohexylhydrazin und 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (K., *JK.* 39, 1242).

1 oder 2-[3-Methyl-cyclohexyl]-4-phenyl-thiosemicarbazid  $C_{14}H_{21}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Methyl-cyclohexylhydrazin und Phenylsenföf (Bd. XII, S. 453) (KISHNER, *JK.* 39, 1244; *C.* 1908 I, 1178; vgl. *JK.* 31, 884; *C.* 1900 I, 653). — Tafeln (aus Methylalkohol.  $F$ : 135°;  $[\alpha]_D$ : —17,66° (in Chloroform;  $c = 3,767$ ) (K., *JK.* 39, 1244).

#### 2. 3-Hydrazino-1-methyl-4-methoxyäthyl-cyclohexan, 3-Hydrazino-p-menthan, Menthylhydrazin $C_{10}H_{22}N_2 =$

$CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{NH}_2) \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Menthon-menthylhydrazon (s. u.) mit verd. Salzsäure (KISHNER, *J. pr.* [2] 52, 425; *JK.* 27, 547). — Flüssig.  $Kp_{761}$ : 240—242° (K., *JK.* 31, 885; *C.* 1900 I, 653). — Durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkal. Lösung entsteht Menthan, in neutraler Lösung daneben Menthene, durch Oxydation mit  $CuSO_4$  in salzsaurer Lösung Menthene und ein Menthylchlorid (K., *JK.* 31, 1039; *C.* 1900 I, 958). —  $C_{10}H_{22}N_2 + HCl$  (bei 100°). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther;  $[\alpha]_D$ : —46,05° (9,62 g in 100 g Wasser) (K., *JK.* 27, 549).

N-Äthyl-N-menthyl-hydrazin  $C_{12}H_{26}N_2 = C_{10}H_{19} \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Äthyl-[1-menthyl]-nitrosamin (aus 1-Menthylamin in älterem Sinn, vgl. Bd. XII, S. 26. 28) in absol. Alkohol (KISHNER, *JK.* 27, 534; *Bl.* [3] 16, 1290). — Flüssig.  $Kp$ : 243—246° (geringe Zersetzung);  $Kp_{50}$ : 150—151°.  $D_4^{20}$ : 0,8866.  $n_D$ : 1,46603.  $[\alpha]_D^{20}$ : —62,85°. — Oxydiert sich leicht an der Luft. Mit Ferricyankaliumlösung entsteht Menthan. Das salzsaure Salz liefert mit Kaliumnitrit wieder Äthyl-[1-menthyl]-nitrosamin. —  $C_{12}H_{26}N_2 + HCl$ . Wird erhalten, wenn man eine Lösung der Base in Salzsäure eindampft, den zurückbleibenden Sirup auf 110° erhitzt und den jetzt beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand im Vakuum bei 100° trocknet. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, sehr wenig löslich in Petroläther. —  $C_{12}H_{26}N_2 + 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Gelber, rot werdender Niederschlag. Zersetzt sich bei 100°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther.

Menthyliden-menthylhydrazin, Menthon-menthylhydrazon  $C_{20}H_{38}N_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot N \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Entsteht aus 1-Menthyl-dibromamin (Bd. XII, S. 28) beim Schütteln mit in Wasser aufgeschlemmtem Silberoxyd unter anfänglicher Kühlung (KISHNER, *J. pr.* [2] 52, 424; *JK.* 27, 544). Neben anderen Produkten aus dem durch Einw. von Hydroxylamin auf [1-Menthyl]-dibromamin in Gegenwart von Natriumalkoholat entstehenden „Diazomenthane“ beim Erwärmen unter Zusatz von Säuren (K., *JK.* 31, 1050; *C.* 1900 I, 959). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol).  $F$ : 92—93°; flüchtig mit Wasserdampf; leicht

löslich in Äther, Chloroform, Benzol, siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser;  $[a]_D^{25}$ : —373,0° (4,151 g in 100 g Äther);  $[a]_D^{25}$ : —366,5° (2,128 g in 100 g Benzol) (K., *JK.* 27, 545). — Liefert mit konz. Salpetersäure eine Verbindung  $C_{20}H_{38}ON_2$  (s. u.) (K., *JK.* 31, 887; *C.* 1900 I, 654). Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Salzsäure unter Bildung von Menthylhydrazin (K., *JK.* 27, 546). —  $C_{20}H_{38}N_2 + HCl$ . Glasartig (K., *JK.* 27, 546).

Verbindung  $C_{20}H_{38}ON_2$ , vielleicht 3,3'-Azoxy-p-menthan  $C_{10}H_{19} \cdot [N_2O] \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Durch Oxydation von Menthon-menthylhydrazon mit Salpetersäure (*D.*: 1,4) (K., *JK.* 31, 887; *C.* 1900 I, 654). — Farblose Nadeln (aus wäßr. Alkohol). *F.*: 84—84,5°; sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.  $[a]_D^{25}$ : —167° (6,006 g in 100 g Benzol). — Liefert in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub wieder Menthon-menthylhydrazon. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (*D.*: 1,96) auf 100° entstehen Menthyljodid und jodwasserstoffsäures Menthylamin. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 190° im geschlossenen Rohr. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° im geschlossenen Rohr erfolgt Spaltung in Menthon und salzsaures Hydrazin.

1 oder 2-Menthyl-4-phenyl-thiosemicarbazid  $C_{17}H_{27}N_3S = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $C_{10}H_{19} \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Menthylhydrazin und Phenylsenföhl in Petroläther (KISHNER, *JK.* 31, 886; *C.* 1900 I, 654). — Krystallinisch (aus Benzol durch Petroläther). *F.*: 160°.  $[a]_D^{25}$ : —49,1° (in Benzol). Unlöslich in Alkalien.

## 2. Monohydrazin $C_nH_{2n}N_2$ .

2-Hydrazino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]- $H_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot NH \cdot NH_2$   
heptan, 2-Hydrazino-camphan, Bornylhydrazin  $C(CH_3)_2$   
 $C_{10}H_{20}N_2$ , s. nebenstehende Formel.  $H_2C \cdot \dot{C}H \cdot CH_2$

N-Methyl-N-bornyl-hydrazin  $C_{11}H_{22}N_2 = C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf rohes Methylbornylamin (Bd. XII, S. 46) entstehenden, nicht näher beschriebenen Methylbornylnitrosamin mit Zinkstaub und Eisessig (FORSTER, *Soc.* 75, 943). — Farbloses Öl von ammoniakalisch-campherartigem Geruch. *Kp.*<sub>752</sub>: 190—195°. — Reduziert FEHLINGSche und Silbernitrat-Lösung. Kondensiert sich mit Acetaldehyd und Benzaldehyd.

## 3. Monohydrazine $C_nH_{2n-4}N_2$ .

Untersuchungen über gegenseitige Verdrängung von Hydrazinresten in Hydrazonen und Osazonen: VOTOČEK, VONDRAČEK, *B.* 37, 3848; über die gegenseitige Verdrängung von Zuckergruppen in Hydrazonen: VOT., VON., *B.* 38, 1093.

Bestimmung des Phenylhydrazinrestes in Hydrazonen und Osazonen durch Kochen der Hydrazone mit titrierter Salzsäure und Bestimmung der freibleibenden Salzsäure mit verd. Natronlauge: GRIMALDI, *C.* 1903 I, 97.

Säurehydrazide vom Typus  $R \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot R'$  und Hydrazone geben in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Oxydationsmitteln (z. B. Eisenchlorid) rotviolette bis blaue Färbungen („Bülow'sche Reaktion“). Vgl. hierzu: BÜLOW, *A.* 236, 195; E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 2730; v. MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1074; DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* 23, 3384; TAFFEL, *B.* 25, 412; v. PECHMANN, RUNGE, *B.* 27, 1697 Anm.; BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4170.

### 1. Hydrazino-benzol, Phenylhydrazin $C_6H_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ .

#### Bildung.

Phenylhydrazin entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Phenol mit Hydrazinhydrat im Druckrohr auf 220° (L. HOFFMANN, *B.* 31, 2910). Bei der Einw. von Chloramin auf Anilin (in schlechter Ausbeute) (RASCHIG, *Z. Ang.* 20, 2069). Aus Benzoldiazoniumhydroxydlösung durch Schütteln mit überschüssigem Zinkstaub bei 0° oder bei der Einw. von schwefliger Säure (HANTZSCH, *B.* 31, 346). Beim Behandeln von Benzoldiazoniumchlorid mit salzsaurem Zinnchlorür (V. MEYER, LECCO, *B.* 16, 2976). Durch Eintragen von Benzoldiazoniumsalzen in eine kalte Alkalisulfidlösung und Reduktion des entstandenen benzoldiazosulfonsauren Alkalis (Syst. No. 2092) mit schwefliger Säure oder mit Zinkstaub und Essigsäure, oder direkt durch Behandeln des Benzoldiazoniumsalzes mit überschüssiger Alkalidisulfidlösung in der Wärme entsteht das Alkalisalz der N-Phenyl-hydrazin-N'-sulfonsäure (Syst. No. 2067), das beim Kochen mit starker Salzsäure Phenylhydrazin liefert (E. FISCHER, *B.* 8, 590, 592; *A.* 190, 73, 74, 75, 79; vgl. REYCHLER, *B.* 20, 2463). Bei der

Reduktion von Kalium-benzol-anti-diazotat (Syst. No. 2193) in alkal. Lösung mit Natrium-amalgam bei 0° (BAMBERGER, *B.* **29**, 473). Bei der Reduktion von Kalium-benzol-syn-diazotat (Syst. No. 2193) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam bei 0° (HANTZSCH, *B.* **30**, 340). Beim Eintragen von gekühlter Natrium-benzol-syn-diazotat-Lösung in mit Äther überschichtete Zinnoxidulnatronlösung, neben Benzol, Azobenzol und Aminoazobenzol (EIBNER, *B.* **36**, 816). Bei der Reduktion von Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) in alkal. Lösung oder von Phenylisonitrosohydroxylaminmethyläther  $C_6H_5 \cdot N_2O(O \cdot CH_3)$  (F: 37—38°) (Syst. No. 2219) in wäbrig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam bei 0° (BA., *B.* **31**, 582, 585). Beim Behandeln der kalten alkoholischen Lösung von Diazaminobenzol (Syst. No. 2228) mit Zinkstaub und Essigsäure, neben Anilin (E. Fr., *A.* **190**, 77).

### Darstellung.

Man diazotiert unter Kühlung die Lösung von 50 g Anilin in  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. konz. Salzsäure und 300 g Wasser mit der berechneten Menge Natriumnitrit, gießt die Flüssigkeit in eine kalte, gesättigte Lösung von  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Natriumsulfit, versetzt dann in der Hitze mit Zinkstaub und etwas Essigsäure, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtriert heiß vom Zinkstaub ab und behandelt die heiße Lösung des so erhaltenen phenylhydrazinsulfonsauren Natriums vorsichtig mit  $\frac{1}{3}$  Vol. rauchender Salzsäure; das nach Erkalten der Flüssigkeit abgeschiedene salzsaure Phenylhydrazin wird abgesaugt, abgepreßt und mit überschüssiger Natronlauge geschüttelt; man nimmt die abgeschiedene Base in Äther auf, trocknet die äther. Lösung mit Kaliumcarbonat, filtriert, dampft ein und destilliert im Vakuum (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 10. Aufl. [Braunschweig 1922], S. 23).

Reinigung des käuflichen Phenylhydrazins: Man destilliert das käufliche Produkt bei 15—20 mm Druck, krystallisiert viermal durch Abkühlung zu etwa 90%, wobei jedesmal der flüssig gebliebene Teil abgegossen wird; den Rückstand löst man in  $\frac{3}{4}$  seines Volumens reinem, über Natrium getrocknetem Äther, kühlt in einer Kältemischung ab, saugt die ausgeschiedenen Krystalle bei niedriger Temperatur scharf ab, wäscht mit sehr wenig stark gekühltem Äther und destilliert unter 0,5 mm Druck aus dem Ölbad, wobei die erste Fraktion abgetrennt wird (E. FISCHER, *B.* **41**, 73).

### Physikalische Eigenschaften.

Phenylhydrazin ist, frisch destilliert, ein fast farbloses Öl von schwach aromatischem Geruch (E. FISCHER, *A.* **190**, 82). Erstarrt im Kältegemisch zu monoklin-prismatischen (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **7**, 288; *J.* **1882**, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 282) Tafeln (E. Fr., *A.* **190**, 82). F: 19,6° (Thermometer in der Schmelze) (E. Fr., *B.* **41**, 74). Krystallisiert in Gegenwart von Wasser in blättrigen Krystallen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser; die Verbindung  $C_6H_5N_2 + \frac{1}{2}H_2O$  schmilzt bei 24,1° (BERTHELOT, *Bl.* [3] **11**, 899; *A. ch.* [7] **4**, 124; vgl. FREUNDLER, *Bl.* [3] **25**, 860).  $Kp_{760}$ : 243,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1209);  $Kp_{750}$ : 241—242° (korr.) (E. Fr., *A.* **236**, 198). Mit Wasserdämpfen etwas schwerer flüchtig als Anilin (E. Fr., *A.* **190**, 82). Dichten des flüssigen Phenylhydrazins:  $D_{20}^{20}$ : 1,1070;  $D_{25}^{25}$ : 1,0970 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1209);  $D_4^{20}$ : 1,0978 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216);  $D_4^{27}$ : 1,097 (E. Fr., *A.* **236**, 198). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol in jedem Verhältnis mischbar; schwieriger löslich in Ligroin (E. Fr., *A.* **190**, 82). Wärmetönung beim Lösen in Alkohol: LANDRIEU, *C. r.* **141**, 359. Wärmetönung beim Lösen in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1026. Fast unlöslich in konz. Alkalilauge (E. Fr., *A.* **190**, 82).  $n_D^{20}$ : 1,60118;  $n_D^{20}$ : 1,60813;  $n_D^{20}$ : 1,64368 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 217). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 879,22 Cal., bei konstantem Druck: 879,7 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 773; *A. ch.* [8] **13**, 566). Molekulare Verbrennungswärme des Hydrats  $C_6H_5N_2 + \frac{1}{2}H_2O$  bei konstantem Volumen: 805,2 Cal., bei konstantem Druck 805,8 Cal. (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 168; vgl. LE., *A. ch.* [8] **13**, 566). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1104, 1245. Dielektrizitätskonstante: TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 116, 133. — Phenylhydrazin ist eine schwache Base; es reagiert in Lösung gegen Phenolphthalein neutral, gegen Helianthin als einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022). Gibt beim Neutralisieren mit Salzsäure oder bei der Einw. von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol) das Salz  $C_6H_5N_2 + HCl$  (S. 108); ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht imstande, 2 Mol. Salzsäure zu binden (E. Fr., *A.* **190**, 84; vgl. LOCKEMANN, WEINIGER, *B.* **41**, 3107), kann aber basische Salze z. B.  $2C_6H_5N_2 + HBr$  und  $2C_6H_5N_2 + HI$  liefern (LO., WEI.). Wärmetönung beim Lösen von Phenylhydrazin in verd. Salzsäure: PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 169. Wärmetönung bei der Neutralisation mit verd. Salzsäure oder mit verd. Schwefelsäure: BER., *Bl.* [3] **11**, 900. Grad der Hydrolyse des Phenylhydrazinhydrochlorids in wäßr. Lösung bei 40° in  $n_{10}^{10}$  Lösung 1,5%; Hydrolysenkonstante:  $2 \times 10^{-5}$  (bestimmt durch Verseifung von Methylacetat) (ALLEN, *Am. Soc.* **25**, 438), bei 15° in  $n_{10000}^{10000}$ -Lösung und  $n_{20000}^{20000}$ -Lösung 14,8% (bestimmt durch

Farbveränderung von Methylorange) (VELEY, *Soc.* **93**, 2130). Elektrolytische Dissoziationskonstante des Phenylhydrazins  $k$  bei  $15^\circ$ :  $1,62 \times 10^{-9}$  (berechnet aus dem Hydrolysegrad des Hydrochlorids) (VE., *Soc.* **93**, 2130).

### Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Wärme und Elektrizität. Phenylhydrazin zerfällt bei 4-stdg. Erhitzen im Autoklaven auf  $300^\circ$  in Anilin, Benzol, Ammoniak und Stickstoff (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 471). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 786.

Einwirkung von anorganischen Reagenzien. Phenylhydrazin färbt sich beim Liegen an der Luft infolge Oxydation rot bis dunkelbraun (E. FISCHER, *A.* **190**, 82). Bei der Oxydation mit Sauerstoff bildet sich unter Stickstoffentwicklung Benzol neben geringen Mengen teerartiger Produkte (CHATTAWAY, *Soc.* **91**, 1325; vgl. BERTHELOT, *Bl.* [3] **11**, 898). Die Oxydation mit Sauerstoff wird durch alkoh. Kaliumhydroxyd beschleunigt; es entsteht dabei unter Entwicklung von Stickstoff hauptsächlich Benzol neben geringen Mengen Diphenyl und nicht näher untersuchten Produkten (CH., *Soc.* **91**, 1326). Bei der Einw. von Wasserstoff-superoxyd entstehen Benzol und Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) (WURSTER, *B.* **20**, 2633).

Beim Schütteln von Phenylhydrazin mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd und Wasser wird unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von Kupfer Benzol gebildet (CHATTAWAY, *Soc.* **93**, 274). Läßt man in eine siedende Lösung von Kupfersulfat eine heiße Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin fließen, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von Kupfer Chlorbenzol; in analoger Weise erhält man bei Anwendung von bromwasserstoffsäurem bzw. jodwasserstoffsäurem Phenylhydrazin Brom- bzw. Jod-benzol (GATTERMANN, HÖLZLE, *B.* **25**, 1075). FEHLINGSche Lösung wird selbst von sehr verd. Phenylhydrazinlösungen in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung reduziert; es fällt  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus und es werden Anilin und Benzol gebildet (E. FISCHER, *A.* **190**, 83, 102). Beim Kochen von Phenylhydrazin mit FEHLINGScher Lösung entweicht aller Stickstoff gasförmig; gleichzeitig entstehen Benzol und Phenol (STRACHE, *M.* **12**, 526; STR., KITT, *M.* **13**, 316). Beim Erhitzen mit Kupfercyanür bildet sich eine unbeständige Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{CuCN}$  (S. 112), die bei weiterem Erhitzen unter Bildung von Kupfercyanür, Benzol, Anilin, Stickstoff und Ammoniak zerfällt (STRUTHERS, *Chem. N.* **91**, 161). Beim Schütteln von Phenylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd (oder Quecksilberhydroxyd) und Wasser wird unter Stickstoffentwicklung Benzol gebildet; das Oxyd wird zu Metall reduziert (CHATTAWAY, *Soc.* **93**, 274). Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine äther. Phenylhydrazinlösung wird neben Benzol, Anilin und Stickstoff auch viel Quecksilberdiphenyl  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Syst. No. 2340) gebildet (E. FL., EHREHARD, *A.* **199**, 332). Trägt man gelbes Quecksilberoxyd in eine kalte wäßrige Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Phenylhydrazin ein, so erhält man Diazobenzolimid und Anilin (E. FL., *A.* **190**, 98). Übergießt man überschüssiges gelbes Quecksilberoxyd mit wäßr. Phenylhydrazinsulfatlösung, so scheidet sich wenig Diazobenzolimid ab, während die Lösung Benzoldiazoniumsulfat (Syst. No. 2193) enthält (E. FL., *A.* **190**, 99). Beim Erhitzen mit Quecksilbercyanid entsteht die Verbindung  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2$  (S. 113), die beim Erhitzen auf  $110^\circ$  in Quecksilber, Benzol, Anilin, Phenylhydrazin, Stickstoff, Ammoniak und Cyanwasserstoff zerfällt (STR., *Chem. N.* **91**, 161). Quecksilberacetamid reagiert mit Phenylhydrazin in Wasser unter Abscheidung von Quecksilber, Gasentwicklung und Bildung von Benzol, Anilin und Quecksilberdiphenyl (FORSTER, *Soc.* **73**, 790). Aus Phenylhydrazin und Bleidioxyd in Gegenwart von Wasser entsteht unter Stickstoffentwicklung Benzol neben wenig Azobenzol (Syst. No. 2092) und Diphenyl; das Bleidioxyd wird zu Bleioxyd reduziert (CHA., *Soc.* **93**, 275). Trägt man 7 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in eine wäßrige oder alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\text{Fe}_4\text{K}(\text{NO})_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$  unter Kühlung ein und läßt zwei Tage stehen, so erhält man ein Derivat des Thiophenols  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{Fe}(\text{NO})_2$  (Bd. VI, S. 297) (HOFMANN, WIEDE, *Z. a. Ch.* **11**, 288). Reaktion von Phenylhydrazin mit Ferrocyanalkalium: GUTHRIE, *Z. a. Ch.* **41**, 61.

Chlor wirkt sehr heftig auf Phenylhydrazin unter Gasentwicklung und Abscheidung harziger Produkte ein (E. FISCHER, *A.* **190**, 145). LOCKEMANN, WEINIGER, *B.* **41**, 3107, erhielten beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylhydrazin in absol. Alkohol, Äther oder Benzol das Hydrochlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Leitet man Chlor in die Lösung von Phenylhydrazin in absol. Alkohol unter Kühlung durch feste Kohlensäure oder in Eisessig unter Zusatz von Eis (ca.  $-15^\circ$ ) bis zur Sättigung ein, so entsteht Benzoldiazoniumchlorid (CHATTAWAY, *Soc.* **93**, 854). Die Suspension von Phenylhydrazin in überschüssiger Kalilauge gibt beim Versetzen mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhypochloritlösung unter Stickstoffentwicklung über 90% Benzol, neben geringen Mengen Azobenzol, Diphenyl und, wenn man keinen großen Überschuß an Alkali anwendet, Diazobenzolimid; versetzt man umgekehrt die Hypochloritlösung mit Phenylhydrazin, so bildet sich mehr Azobenzol und außer den angeführten Produkten noch eine kleine Menge Chlorbenzol (CHA., *Soc.* **95**, 1070; vgl. auch OCHSNER

DE CONINCK, *C. r.* **126**, 1042). Einwirkung von Chlorkalklösung auf Phenylhydrazin: BRUNNER, PELET, *B.* **30**, 284. Brom wirkt auf Phenylhydrazin heftig ein (E. Fr., *A.* **190**, 145). Tröpfelt man Brom in die Lösung von Phenylhydrazin in absol. Äther unter Kühlung, so scheidet sich das Salz  $5C_6H_5N_2 + 3HBr$  (S. 108) aus (Lo., *WEL.*, *B.* **41**, 3106). Bei der Einw. von 12,8 g Brom auf die absolut-alkoholische Lösung von 4,32 g Phenylhydrazin unter Kühlung mit fester Kohlensäure entsteht Benzoldiazoniumbromid (Syst. No. 2193) (CHA., *Soc.* **93**, 855). Dieses bildet sich auch, wenn man eine Lösung von 2,16 g Phenylhydrazin in 40 ccm Eisessig mit einer Lösung von 6,4 g Brom in 40 ccm Eisessig unter Zusatz von Eis, wodurch die Temperatur auf ca.  $-15^{\circ}$  sinkt, versetzt (CHA., *Soc.* **93**, 855); gießt man in eine mit Eis versetzte Lösung von 9,6 g Brom in 10 ccm Eisessig eine mit Eis versetzte Lösung von 6 g Phenylhydrazin in 10 ccm Eisessig, so entsteht Benzoldiazoniumperbromid  $C_6H_5N_2Br_3$  (Syst. No. 2193) (CHA., *Soc.* **95**, 864). Beim Eintröpfeln von 22,5 Tln. Brom in ein Gemisch aus 20 Tln. Phenylhydrazin und 200 Tln. Salzsäure (D: 1,19) bei  $0^{\circ}$  entstehen 4-Brom-phenylhydrazin (Syst. No. 2068) und 4-Brom-benzoldiazoniumsalz (Syst. No. 2193) (MICHAELIS, *B.* **26**, 2190; vgl. auch VAUBEL, *J. pr.* [2] **49**, 541). Bei energischer Einw. von überschüssigem Brom auf die Lösung von Phenylhydrazin in konz. Salzsäure wurden Brombenzol, 2,4-Dibrom-benzol, 1,2,4-Tribrom-benzol und 1,2,3,5-Tetrabrom-benzol gebildet (CHA., *Soc.* **95**, 1072). Phenylhydrazin reagiert mit der wäßr. Lösung von freier unterbromiger Säure unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzol, Diazobenzolimid, Brombenzol, 2,4-Dibrombenzol, 1,2,4-Tribrom-benzol, 4-Brom-anilin, 2,4-Dibrom-anilin und 2,4,6-Tribrom-anilin (CHA., *Soc.* **95**, 1072). Beim Versetzen der Suspension von Phenylhydrazin in wäßr. Kalilauge mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhypobromitlösung entstehen unter Stickstoffentwicklung Benzol, Azobenzol und etwas Diphenyl; gibt man das Gemisch von Phenylhydrazin und Kalilauge zu 2 Mol.-Gew. Kaliumhypobromitlösung, so erhält man neben Benzol und Azobenzol etwas Brombenzol (CHA., *Soc.* **95**, 1071). Beim Schütteln einer kalten wäßrigen Emulsion von Phenylhydrazin mit Jod scheidet sich Diazobenzolimid ab, während der größte Teil der Base als jodwasserstoffsäures Salz in Lösung geht (E. Fr., *A.* **190**, 145). Werden Jod und Phenylhydrazin in absolut-ätherischer Lösung zusammengebracht, so scheidet sich das Salz  $5C_6H_5N_2 + 3HI$  (S. 108) aus; daneben entstehen Jodbenzol, geringe Mengen Benzol und Stickstoff (Lo., *WEL.*, *B.* **41**, 3103). Läßt man überschüssiges (mindestens 4 At.-Gew.) Jod auf die wäßr. Lösung von Phenylhydrazin einwirken, so erfolgt unter Stickstoffentwicklung Bildung von Jodbenzol; in stark verd. Lösung verläuft diese Reaktion quantitativ (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **36**, 115). Versetzt man die wäßr. Emulsion von Phenylhydrazin abwechselnd mit Jod und Kalilauge, so werden Diazobenzolimid, Anilin und geringe Mengen jodbaltiger Produkte gebildet (E. Fr., *A.* **190**, 145). Versetzt man 9 g Phenylhydrazin und 70 g Natriumdicarbonat in  $1\frac{1}{2}$  l Wasser unter Kühlung und Durchleiten von Kohlendioxyd mit einer Lösung von 21 g Jod und 40 g Jodkalium in 500 ccm Wasser innerhalb von 10 Minuten und filtriert rasch, so erhält man Benzoldiazo- $[\alpha$ -phenyl-hydrazid]  $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2248) (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **66**, 336).

Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Schwefelblumen auf  $80-130^{\circ}$  entstehen neben Stickstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff Benzol, Anilin, Thiophenol, Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299) und Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) (E. Fr., *A.* **190**, 143). Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Phenylhydrazin in Äther (E. Fr., *A.* **190**, 124) oder in Benzol (MICHAELIS, RUHL, *B.* **23**, 475) entsteht die Verbindung  $C_6H_5N_2 + SO_2$  (S. 108), die beim Liegen an der Luft in die Verbindung  $2C_6H_5N_2 + SO_2$  (S. 108) übergeht (E. Fr., *A.* **190**, 124). Letztere Verbindung erhält man auch beim Verdunsten der mit Schwefeldioxyd gesättigten alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin an der Luft (MICH., RUHL, *B.* **23**, 475). Leitet man Schwefeldioxyd in eine auf ca.  $75^{\circ}$  erwärmte Benzollösung von Phenylhydrazin, so bildet sich Thionylphenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : SO$  (Syst. No. 2067) (MICH., RUHL, *B.* **23**, 475; *A.* **270**, 114). Bei längerem Einleiten von Schwefeldioxyd in die nicht zu verdünnte siedende Benzollösung des Phenylhydrazins wird unter Stickstoffentwicklung Diphenyldisulfid gebildet (MICH., RUHL, *B.* **23**, 475; *A.* **270**, 115). Beim Kochen von Phenylhydrazin mit Natriumdisulfidlösung entsteht das Natriumsalz der N-Phenyl-hydrazin-N'-sulfonsäure (Syst. No. 2067) (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 402). Thionylechlorid reagiert mit Phenylhydrazin in Äther unter Bildung von Thionylphenylhydrazin: MICH., *B.* **22**, 2228. Durch Eintragen von Phenylhydrazin in 6 Tle. konz. Schwefelsäure unter Kühlung und kurzes Erwärmen des Produktes auf  $80-100^{\circ}$  entsteht Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2082) (GALLINEK, v. RICHTER, *B.* **18**, 3172; CLAUSEN, ROSEN, *A.* **278**, 297; ACREE, *Am.* **37**, 363); bei längerem oder stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd (GA., v. RL.). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Kaliumpyrosulfat auf  $80^{\circ}$  wird das Kaliumsalz der N-Phenyl-hydrazin-N'-sulfonsäure gebildet (E. Fr., *A.* **190**, 97). Bei vorsichtigem Erhitzen von Phenylhydrazin mit Sulfamidsäure zum schwachen Sieden entsteht das Ammoniumsalz der N-Phenyl-hydrazin-N'-sulfonsäure (PAAL, KRETSCHMER, *B.* **27**, 1245). Selendioxyd wird in wäßriger oder alkoholischer Lösung durch Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger

Reaktion zu Selen reduziert (GUTBIER, *Z. a. Ch.* **32**, 258). Läßt man in eine konzentrierte alkoholische Lösung von Selensäure Phenylhydrazin fließen, so erhält man das Salz  $2C_6H_5N_2 + H_2SeO_4$ , das beim Aufkochen der wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure quantitativ Selen abscheidet (GU., *Z. a. Ch.* **32**, 258). Eine verdünnte salzsaure Lösung von Tellurdioxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung und lebhafter Stickstoffentwicklung zu Tellur reduziert (GU., *Z. a. Ch.* **32**, 257). — Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit einer wäßr. Lösungen von Kaliumchromat mit oder ohne Kaliumhydroxyd fast bis zum Sieden wird unter Stickstoffentwicklung fast ausschließlich Benzol neben sehr geringen Mengen Diphenyl gebildet (CHATTAWAY, *Soc.* **93**, 279). Eine gesättigte wäßrige Lösung von Kaliumdichromat reagiert mit Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzol neben sehr geringen Mengen Diphenyl, Azobenzol und einer phenolartigen Substanz (CHA., *Soc.* **93**, 278). OECHSNER DE CONTINCK (*C. r.* **127**, 1028) beobachtete die Bildung geringer Mengen Phenol bei der Einw. ziemlich konzentrierter wäßriger Lösungen von Chromsäure oder Dichromaten auf Phenylhydrazin in der Wärme. Bei der Oxydation von Phenylhydrazin mit Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart von Kaliumhydroxyd erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzol, Azobenzol und geringen Mengen Diphenyl und Phenol(?) (CHA., *Soc.* **93**, 277). — Beim Versetzen der wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in der Kälte mit überschüssigem Natriumnitrit entsteht N-Nitroso-N-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2$  (Syst. No. 2067) (E. FL., *A.* **190**, 89). Arbeitet man in Gegenwart überschüssiger Säure, so entstehen Diazobenzolimid (E. FL., *A.* **190**, 93) und Benzoldiazoniumsalz (ALTSCHUL, *J. pr.* [2] **54**, 496, 501); bei dieser Reaktion entweicht Stickoxydul (THIELE, *B.* **41**, 2806, 2807). Bei Anwendung von 4—6 Mol.-Gew. Natriumnitrit in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure wird wesentlich Benzoldiazoniumchlorid gebildet (A., *J. pr.* [2] **54**, 505). Die Reaktion von Phenylhydrazin mit Äthylnitrit bei Gegenwart von Natriumalkoholatlösung verläuft unter Entwicklung von Stickoxydul und Bildung von Natrium-benzolisodiazotat (Syst. No. 2193) (THIELE, *B.* **41**, 2808; STOLLÉ, *B.* **41**, 2812). Bei gleichzeitiger Einw. von Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylhydrazin entstehen N-Nitroso-N-phenylhydrazin und Diazobenzolimid (WURSTER, *B.* **20**, 2633). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in die Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig bildet sich Diazobenzolimid (TILDEN, MILLAR, *Soc.* **63**, 257). Beim Eintropfen eines Gemisches von Phenylhydrazin und Äthylnitrat in eine alkoh. Natriumäthylatlösung unter Eiskühlung entstehen Formazylmethan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092), Natriumnitrit, Benzol, Anilin, N'-Acetyl-N-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , außerdem in sehr geringer Menge Diazobenzolimid, Azobenzol, Essigsäure und Stickstoff (BAMBERGER, BILLETTER, *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich* **48** [1903], 329; *Helv. chim. Acta* **14** [1931], 219). Durch Einw. von 5 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid in Äther und Behandlung des Produktes mit Wasser erhält man Phosphorsäure-bis-phenylhydrazid ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH$ )<sub>2</sub>P·OH (Syst. No. 2067) und das Salz  $C_6H_5N_2 + H_3PO_3$  (S. 109) (MICHAELIS, OSTER, *A.* **270**, 125). Beim Erwärmen von viel Phenylhydrazin mit Phosphorsäure  $H_3PO_4$  erhält man das Salz  $2C_6H_5N_2 + H_3PO_4$  (S. 109); erwärmt man Phenylhydrazin mit viel Phosphorsäure, so entsteht das Salz  $C_6H_5N_2 + H_3PO_4$  (S. 109) (RATKOW, SCHARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 279). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phosphorperoxyd auf 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther entsteht die Verbindung  $2C_6H_5N_2 + P_2O_5$  (S. 109) (THIELE, *A.* **272**, 213). Bei der Einw. von 6 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid in Äther wird Phosphorsäure-tris-phenylhydrazid ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH$ )<sub>3</sub>PO (Syst. No. 2067) gebildet (MICHAELIS, OSTER, *A.* **270**, 135; THIELE, *A.* **272**, 212). In analoger Weise erhält man bei Anwendung von Phosphorsulfochlorid Thiophosphorsäure-tris-phenylhydrazid (Syst. No. 2067) (MICH., O., *A.* **270**, 136). 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin verbinden sich mit 1 Mol.-Gew. Arsentrichlorid in Äther zu  $3C_6H_5N_2 + AsCl_3$  (S. 113) (MICH., O., *A.* **270**, 138). Bei der Oxydation von Phenylhydrazin mit Arsensäure entsteht Phenol (OECHSNER DE CONTINCK, *C. r.* **126**, 1043 Anm. 1). Einwirkung von Bortrichlorid und Bortribromid auf Phenylhydrazin: ESCALES, KLING, *B.* **35**, 4178.

Phenylhydrazin wirkt infolge seiner leichten Oxydierbarkeit auf viele Verbindungen reduzierend ein; über Reduktion von Metalloxyden s. o., über Reduktion von organischen Verbindungen vgl. die Einw. organischer Verbindungen auf Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin wird durch Reduktionsmittel langsam angegriffen; es zerfällt bei anhaltendem Behandeln mit Zinkstaub und verd. Salzsäure in Ammoniak und Anilin (E. FISCHER, *A.* **239**, 248). Über oxydierende Wirkung des Phenylhydrazins auf organische Verbindungen s. bei Einw. organischer Verbindungen auf Phenylhydrazin.

Beim Eintragen von Natriumstückchen in erwärmtes Phenylhydrazin (MICHAELIS, *B.* **19**, 2448; *A.* **252**, 266) oder von Phenylhydrazin in Natriumstaub bei gewöhnlicher Temperatur (NEUBERG, FEDERER, *B.* **38**, 867) werden unter Entwicklung von Ammoniak Natriumphenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NNa \cdot NH_2$  (S. 107) und Anilin gebildet. Phenylhydrazin-natrium entsteht auch durch Einw. von Natriumamid auf Phenylhydrazin in Benzol bei 40° (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 461).



Beim Erhitzen des salzsauren Phenylhydrazins mit rauchender Salzsäure auf 200° entsteht p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) neben wenig Ammoniak und Anilin (THEILE, WHEELER, *B.* **28**, 1539). Salzbildung mit HCl s. S. 108. Bei 8-stäg. Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° erfolgt völliger Zerfall unter Bildung von Ammoniak, Anilin, 4-Brom-anilin und 2,4-Dibrom-anilin (ROITHNER, *M.* **15**, 672 Anm.). Salzbildung mit HBr s. S. 108.

Beispiele für die Einwirkung von Halogen-, Nitroso- und Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe. Tröpfelt man in eine absolut-alkoholische Lösung von ca. 2 Mol.-Gew. Methyljodid (Bd. I, S. 69) unter Kühlung mit Kältegemisch 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und läßt bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage stehen, so erhält man das N,N-Dimethyl-N-phenyl-hydrazoniumjodid  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(I) \cdot NH_2$  (S. 119) (GENVRESSE, BOURCET, *C. r.* **128**, 565). Über den Verlauf dieser Reaktion vgl. ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **137**, 330; *Bl.* [3] **29**, 969; vgl. dazu LOCKEMANN, WEINIGER, *B.* **41**, 3105 Anm. Über Einw. von 1 Mol.-Gew. Methyljodid auf 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther vgl. GE., BOU., *C. r.* **128**, 565. Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Äthylchlorid (Bd. I, S. 82) auf die stark gekühlte ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin wurde das Hydrochlorid  $2C_6H_5N_2 + HCl$  (S. 108) erhalten (A.-LE CA., *C. r.* **129**, 106). Bei gelindem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit  $1\frac{1}{4}$  Mol.-Gew. Äthylbromid (Bd. I, S. 88) werden N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin (S. 119), N-Äthyl-N'-phenyl-hydrazin (S. 120) und N,N-Diäthyl-N-phenyl-hydrazoniumbromid (S. 120) neben höher äthylierten Basen gebildet (E. FISCHER, *A.* **190**, 102; E. FR., EHRHARD, *A.* **199**, 325). Zur Einw. von Äthylbromid auf Phenylhydrazin vgl. auch A.-LE CA., *C. r.* **129**, 105; **137**, 330; *Bl.* [3] **29**, 969; LO., WEI., *B.* **41**, 3107. Äthylbromid liefert mit Natriumphenylhydrazin N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin (MICHAELIS, PHILIPS, *A.* **252**, 270). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Äthyljodid (Bd. I, S. 96) auf 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol unter Kühlung entsteht N,N-Diäthyl-N-phenyl-hydrazoniumjodid (S. 120) (GE., BOU., *C. r.* **128**, 566). Über den Verlauf dieser Reaktion vgl. A.-LE CA., *C. r.* **137**, 330; *Bl.* [3] **29**, 969; vgl. dazu LO., WEI., *B.* **41**, 3105 Anm. Mit Allylbromid (Bd. I, S. 231) in Alkohol entstehen N-Allyl-N'-phenyl-hydrazin (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* **239**, 204) und N-Allyl-N-phenyl-hydrazin (MICHAELIS, CLAESSEN, *B.* **22**, 2238). Letzteres erhält man auch aus Natriumphenylhydrazin mit Allylbromid in siedendem Benzol (MICHE., CL., *B.* **22**, 2236). Bei der Einw. von Benzylchlorid (Bd. V, S. 292) auf Phenylhydrazin entstehen N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (Syst. No. 2070), Benzal-phenylbenzylhydrazin (Syst. No. 2070) und Benzal-phenylhydrazin (S. 134) (MINUNNI, *G.* **22** II, 219; SCHLÖMANN, *B.* **26**, 1022; OFNER, *M.* **25**, 595; FLASCHNER, *M.* **26**, 1087; PONZIO, VALENTE, *G.* **38** I, 520; SCHLENK, *J. pr.* [2] **78**, 50). N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin entsteht auch aus Natriumphenylhydrazin mit Benzylehlorid in Benzol unter Kühlung (MICHE., PHIL., *A.* **252**, 286). Versetzt man die ätherische Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Benzylbromid (Bd. V, S. 306), so bilden sich N-Phenyl-N,N-dibenzyl-hydrazoniumbromid (Syst. No. 2070) und Benzal-phenylbenzylhydrazin (Po., VA., *G.* **38** I, 523). Bei der Einw. von Triphenylchlor-methan (Bd. V, S. 700) (GOMBERG, *B.* **36**, 1089) oder Triphenylbrommethan (Bd. V, S. 704) (GO., BERGER, *B.* **30**, 2044) auf Phenylhydrazin in Äther entsteht N-Phenyl-N'-triphenylmethyl-hydrazin (Syst. No. 2075). Bei der Einw. von überschüssigem Phenyl-hydrazin auf Triphenylbrommethan in Gegenwart von Wasser entsteht die Verbindung  $C_6H_5N_2 + (C_6H_5)_3C \cdot OH$  (S. 107) (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **35**, 4008). — Läßt man 8 g Äthyl-en-chlorid (Bd. I, S. 84) in 2,5 g Phenylhydrazin fließen, so scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin  $C_6H_5N_2 + HCl$  aus (BRUNNER, EIERMANN, *B.* **31**, 1407). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 2–3 Mol.-Gew. Äthylbromid scheidet sich das Hydrobromid  $C_6H_5N_2 + HBr$  aus (BR., ER., *B.* **31**, 1408). Beim Kochen von 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Äthylbromid in Alkohol entstehen zwei isomere Verbindungen  $C_{22}H_{28}N_6$  (S. 114) neben anderen Produkten (HARRIES, *B.* **26**, 1865). Natriumphenylhydrazin gibt mit Äthylbromid in Benzol  $\alpha,\alpha'$ -Äthyl-bis-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2066) (MICHAELIS, BURCHARD, *A.* **254**, 115). Läßt man 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Trimethylenbromid (Bd. I, S. 110) in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Kalilauge stehen und erwärmt dann im Wasserbade, so erhält man 1-Phenyl-pyrazolin (Syst. No. 3461) (MICHAELIS, LAMPE, *A.* **274**, 319). Natriumphenylhydrazin liefert mit Trimethylenbromid in Benzol 1-Phenyl-pyrazolidin (Syst. No. 3460) (MICHE., LA., *A.* **274**, 317). — Chloroform (Bd. I, S. 61) wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Phenylhydrazin ein unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin, Benzol, Anilin und Stickstoff; intermediär tritt bei der Reaktion Isonitrilgeruch auf (BRUNNER, LEINS, *B.* **30**, 2587; BR., EIERMANN, *B.* **31**, 1406). Ähnlich verläuft die Reaktion mit Bromoform, Jodoform und Tetrachlorkohlenstoff (BR., ER., *B.* **31**, 1406, 1408, 1409). Beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit Chloroform und alkoh. Kali entstehen 1,4-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin-dihydrid-(1,4)

$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH$   
 $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$

(Syst. No. 4013) und N'-Formyl-N-phenyl-hydrazin (S. 233) (RUHEMANN, *Soc.* **55**, 242; *B.* **30**, 2869; vgl. RU., ELLIOTT, *Soc.* **53**, 850). Kocht man 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin

mit 1 Mol.-Gew. 1.2.3-Tribrom-propan (Bd. I, S. 112) in Benzol, so entsteht unter Entwicklung von Ammoniak neben Ammoniumbromid das Hydrobromid des Phenylhydrazins; erhitzt man das Reaktionsprodukt nach Abdampfen des Benzols auf 125° und destilliert mit verd. Schwefelsäure, so erhält man neben anderen Produkten 1-Phenyl-pyrazol (Syst. No. 3463) (ALVISI, *G.* **22** I, 165). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Tetrachlorkohlenstoff (Bd. I, S. 64) entstehen die beiden Hydrochloride des Phenylhydrazins  $2C_6H_5N_2 + HCl$  (S. 108) und  $C_6H_5N_2 + HCl$  (S. 108) (SCHMITZ-DUMONT, *Ch. Z.* **21**, 511; vgl. Br., *Er.*, *B.* **31** 1406).

Beim Versetzen von Phenylhydrazin mit Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) erfolgt unter Selbsterwärmung lebhaft Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzol und Anilin (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 144; **53**, 439, 452). Läßt man Phenylhydrazin auf Nitrosobenzol in alkoh. Lösung bei 0° einwirken, so erhält man das Diphenyl-oxy-triazen  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2240) und Phenylhydroxylamin [BAMBERGER, *B.* **29**, 103; vgl. BAM., STIEGELMANN, *B.* **32**, 3554; BAM., *B.* **33**, 3509<sup>1)</sup>]. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Nitrosobenzol in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur oder in der Wärme bilden sich Azobenzol und Benzol, und es wird der Stickstoff des Phenylhydrazins quantitativ entwickelt (SPITZER, *Österr. Chemiker-Ztg.* **3**, 490; *C.* **1900** II, 1108; vgl. auch MILLS, *Soc.* **67**, 928). Verwendung dieser Reaktion zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppen in aromatischen Nitroverbindungen: CLAUSER, *B.* **34**, 890, 894; CLAUSER, SCHWEITZER, *B.* **35**, 4280.

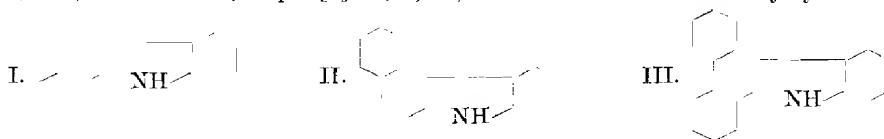
Phenylhydrazin reduziert aromatische Nitroverbindungen zu Aminen, indem es selbst unter Stickstoffentwicklung in Benzol übergeführt wird; so erhält man beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Nitrobenzol (Bd. V, S. 233) im Druckrohr auf ca. 200° Anilin, mit 2-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318) o-Toluidin, mit 4-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) p-Toluidin (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 143; **53**, 436, 442, 444). 1.3-Dinitro-benzol (Bd. V, S. 258) wird durch 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in siedendem Xylol, zuletzt im Autoklaven bei 200°, zu 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) reduziert; beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 1.3-Dinitro-benzol mit 6 Mol.-Gew. Phenylhydrazin erhält man m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) (WA., *J. pr.* [2] **53**, 444). — Beim Kochen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) in Alkohol entstehen N-Phenyl-N'-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2070), [2-Nitro-benzal]-phenyl-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2070) und [2-Nitro-benzal]-phenylhydrazin (S. 136) (PAAL, BODEWIG, *B.* **25**, 2899; vgl. OFNER, *M.* **25**, 602; FLASCHNER, *M.* **26**, 1071; PONZIO, VALENTE, *G.* **38** I, 522). Beim Stehenlassen oder Aufkochen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 262) in Alkohol wird unter Stickstoffentwicklung N-Phenyl-N'-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-hydrazin (Syst. No. 2068) gebildet (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] **37**, 355; WI., ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 67). Durch Behandeln von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in Alkohol in der Kälte oder bei einmaligem Aufkochen der Lösung wird N-Phenyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin (Syst. No. 2068) erhalten (WI., FE., *J. pr.* [2] **37**, 351; WI., HERMANN, *J. pr.* [2] **40**, 252). Kocht man längere Zeit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol unter Zusatz von Natriumdicarbonat (WI., *J. pr.* [2] **46**, 130; vgl. WI., *J. pr.* [2] **55**, 382) oder mit 1 Mol.-Gew. 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **25**, 899), so erhält man das N-Phenyl-4-nitro-

1.2-pseudoazimino-benzol der Formel  $O_2N \cdot \text{C}_6H_3 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3803). Beim Kochen gleicher Teile Phenylhydrazin und 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 265) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat entsteht N-Phenyl-5-chlor-4-nitro-1.2-pseudoazimino-benzol (Syst. No. 3803) (ZINCKE, *A.* **370**, 302). Versetzt man die alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur, so entsteht N-Phenyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin (Syst. No. 2068) (E. Fr., *A.* **190**, 132; **253**, 2; vgl. WI., FE., *J. pr.* [2] **37**, 346).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen und ihren Derivaten. Einwirkung von Äthylnitrit s. S. 71. Einwirkung von Äthylnitrat s. S. 71. Kocht man 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (Bd. I, S. 337) in Benzol und erhitzt nach Entfernung des entstandenen salzsauren Phenylhydrazins und des Benzols das Gemisch auf 120° und schließlich auf 140°, so erhält man neben Anilin und anderen Produkten Glyoxal-bis-phenylhydrazon (S. 154) (ALVISI, *G.* **23** I, 530). Kocht man 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew.  $\beta$ - $\gamma$ -Dichlor-propylalkohol (Bd. I, S. 356) in Benzol und erhitzt nach Entfernung des ausgeschiedenen Chlorammoniums und Verjagen des Benzols auf 120° bis 123°, so wird neben Anilin und anderen Produkten 1-Phenyl-pyrazol (Syst. No. 3463)

<sup>1)</sup> Vgl. ferner die nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BAMBERGER, *A.* **420**, 140 Anm., 167.

gebildet (AL., *G.* **22** I, 161). 1-Phenyl-pyrazol und Anilin entstehen in ähnlicher Weise auch durch Einw. von symm. Dichlor-isopropylalkohol (Bd. I, S. 364) auf Phenylhydrazin (AL., *G.* **22** I, 159). Phenylhydrazin gibt mit zahlreichen Phenolen additionelle Verbindungen s. S. 107. Phenylhydrazin reagiert lebhaft mit 2- und 4-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213, 226) in heißem Xylol und erzeugt 2- und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354, 427) neben Ammoniak, Stickstoff, Benzol und Anilin (BARR, *B.* **20**, 1497; WALTHER, *J. pr.* [**2**] **53**, 437, 447, 448). Läßt man 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. 3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 362) in Benzol oder Äther einwirken, so erhält man infolge Wanderung der Acetylgruppe ein Gemisch von N'-Acetyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2078) und N-Acetyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2078) (AUWERS, DANNEHL, *A.* **360**, 8). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin und seinem Hydrochlorid mit  $\alpha$ -Naphthol (Bd. VI, S. 596) auf 165°, zuletzt auf 180°, entsteht 1.2-Benzocarbazol (Formel I) (Syst. No. 3090) (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 273). Beim Kochen von Phenylhydrazin mit  $\alpha$ -Naphthol und Natriumdisulfidlösung erhält man neben geringen Mengen eines Diamins eine flüssige Verbindung (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209, 2058), die beim Erwärmen mit konz. Salzsäure gleichfalls das genannte Benzocarbazol (Formel I) liefert (BUCHERER, SEYDE, D. R. P. 208960; *C.* **1909** I, 1951; BU., SONNENBURG, *J. pr.* [**2**] **81**, 3, 18). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin und



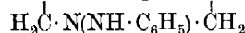
dessen Hydrochlorid mit  $\beta$ -Naphthol (Bd. VI, S. 627) auf 160°, zuletzt auf 170° erhält man 3.4-Benzocarbazol (Formel II) (Syst. No. 3090) (J., MAR., *Soc.* **83**, 270). Erhitzt man Phenylhydrazin mit  $\beta$ -Naphthol und Natriumdisulfidlösung, so erhält man neben geringen Mengen von 2-Amino-1-[2-amino-phenyl]-naphthalin (Bd. XIII, S. 270) und einer Kernsulfonsäure des Benzocarbazols als Hauptprodukt ein aus Alkohol in Nadeln krystallisierendes Salz (vgl. FR., *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NI., *B.* **60** [1927], 209), das beim Erhitzen mit Salzsäure oder bei Behandlung mit Alkalien unter Abspaltung von Schwefeldioxyd (BU., SCHMIDT, *J. pr.* [**2**] **79**, 414) 3.4-Benzocarbazol liefert (BU., SEY., *J. pr.* [**2**] **77**, 412; D. R. P. 208960; *C.* **1909** I, 1951). Phenylhydrazin reagiert mit Phenanthrol-(9) (Bd. VI, S. 706) beim Erhitzen auf 200° in einer Wasserstoffatmosphäre unter Bildung von 1.2;3.4-Dibenzocarbazol (Formel III) (Syst. No. 3093) (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **71**, 1117, 1124). Beim Mischen äquimolekularer Mengen von Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) und Phenylhydrazin erhält man eine additionelle Verbindung  $C_6H_5N_2 + C_9H_{16}O$  (S. 107) (TSCHITSCHUBABIN, *B.* **35**, 4008). Läßt man die Lösung von Triphenylcarbinol in Eisessig mit Phenylhydrazin im offenen Kolben eine Woche stehen, so erhält man  $\alpha$ -Benzolazo-triphenylmethan (Syst. No. 2103) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3017).

Bei 24-stdg. Stehen von 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) in absol. Alkohol bildet sich die Additionsverbindung  $3C_6H_5N_2 + C_6H_3(OH)_3$  (S. 110); läßt man das Reaktionsgemisch 4 bis 6 Tage stehen, so entsteht 3.5-Bis-phenylhydrazino-phenol (Syst. No. 2078) (BAEYER, KOCHENDOERFER, *B.* **22**, 2190).

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen, Oxy-oxo-Verbindungen und ihren Derivaten. Phenylhydrazin verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen unter Abscheidung von Wasser und Bildung von Phenylhydrazonen

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} x \\ y \end{smallmatrix}$ ; es wird daher zum Nachweis und Abscheidung von Oxoverbindungen verwendet (vgl. E. FISCHER, *A.* **190**, 134; *B.* **17**, 572; **22**, 90 Anm.; E. FL., REISENEGGER, *B.* **16**, 661; vgl. auch Bd. I, S. 555, 557). Geschwindigkeit der Umsetzung von Phenylhydrazin mit Aldehyden und Ketonen in wäßrig-alkoholischer Lösung: PETRENKO-KRITSCHENKO, JELTSCHANINOW, *B.* **34**, 1699; *K.* **35**, 146; *A.* **341**, 154; PE.-KR., LORDKIPANIDZE, *B.* **34**, 1702; PE.-KR., DOLGOPOLOW, *A.* **341**, 166; *K.* **36**, 1505; PE.-KR., *A.* **341**, 150; in anderen Lösungsmitteln (z. B. Benzol): PE.-KR., KORSCHIN, *K.* **35**, 404. Wärmetönung bei der Reaktion von Phenylhydrazin mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen: LANDRIEU, *C. r.* **141**, 358; **142**, 580. Beim Eintropfen von Phenylhydrazin in viel überschüssige wäßrige Formaldehydlösung entsteht eine bei 183–184° schmelzende Verbindung  $C_{15}H_{16}N_4 = [CH_2 : N \cdot N(C_6H_5)_2]CH_2$  oder  $[C_6H_5 \cdot N < CH_2 > N]_2CH_2$  (S. 126) (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* **18**, 3300). Läßt man äquimolekulare Mengen Phenylhydrazin und Formaldehyd in alkoh. Lösung aufeinander wirken und destilliert das entstandene Öl im Wasserdampfstrom, so erhält man geringe Mengen Methanazobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) (BALY, TRUCK, *Soc.* **89**, 986). Läßt man 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf 1 Mol.-Gew. Formaldehyd einwirken, so wird Formaldehyd-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH_2$

(S. 126) gebildet, das sich leicht zu der Verbindung  $(C_7H_5N_2)_2$  (S. 126) polymerisiert (WALKER, *Soc.* **69**, 1282). Versetzt man eine auf 70° erwärmte Lösung von 25 g Phenylhydrazin in 600 ccm 60%iger Essigsäure mit einer Mischung von 12 g 40%iger Formaldehydlösung und 600 ccm 60%iger Essigsäure und läßt mehrere Stunden stehen, so erhält man Glyoxal-bis-phenylhydrazon (Glyoxalosazon)  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (S. 154) (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2460; vgl. v. PE., *B.* **31**, 2123). WALKER (*Soc.* **69**, 1280) erhielt bei der Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin auf überschüssige, salzsäurehaltige Formaldehydlösung neben der Verbindung  $C_{15}H_{16}N_4$  vom Schmelzpunkt 183—184° eine damit isomere Verbindung  $[CH_2 : N \cdot N(C_6H_5)]_2CH_2$  oder  $[C_6H_5 \cdot N < CH_2 > N]_2CH_2$  vom Schmelzpunkt 111—113° (S. 126); diese Verbindung wird zum Hauptprodukt, wenn man 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 4,5 Mol.-Gew. salzsaures Phenylhydrazin in wäßr. Lösung stehen läßt (WA.). Nach GOLDSCHMIDT (*B.* **29**, 1361) entsteht, wenn man in eine auf dem Wasserbade erwärmte stark salzsaure Lösung von Phenylhydrazin solange Formaldehyd einträgt, als noch ein Niederschlag entsteht, eine bei 128° schmelzende Verbindung  $C_{16}H_{18}ON_4$  (?) (S. 115). Durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkali und Reduktion des öligen Produktes mit Zinkstaub und Natronlauge erhält man N-Methyl-N'-phenylhydrazin (S. 118) (GREGY & Co., D. R. P. 75854; *Früll.* **3**, 22). Nach ILJIN (*B.* **42**, 2887) entstehen beim Erwärmen einer wäßr. Suspension von 6 g polymerisiertem Formaldehyd (Paraformaldehyd; vgl. Bd. I, S. 566) mit einer Lösung von 20 g Phenylhydrazin in verd. Essigsäure die Verbindung  $C_{21}H_{24}N_6$  (?), vielleicht



(S. 115), und die Verbindung  $C_{30}H_{32}N_8$  (?) (S. 115). Bei 3-tägigem Stehen der salzsauren Lösung von überschüssigem Phenylhydrazin mit Methylal (Bd. I, S. 574) entsteht die Verbindung  $C_{15}H_{16}N_4 = [CH_2 : N \cdot N(C_6H_5)]_2CH_2$  oder  $[C_6H_5 \cdot N < CH_2 > N]_2CH_2$  vom Schmelzpunkt 112° (S. 126) (Go., *B.* **29**, 1361). Bei der Einw. von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin in Äther oder Petroläther entsteht Acetaldehyd-phenylhydrazon (S. 127), das durch Krystallisation aus wäßr. Alkohol bei Gegenwart von etwas Alkali in der  $\alpha$ -Form (F: 98—101°), bei Gegenwart von etwas schwefliger Säure in der  $\beta$ -Form (F: 57°) erhalten werden kann (E. FISCHER, *A.* **190**, 136; **236**, 137 Anm.; *B.* **29**, 795; **30**, 1240; BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 88; LOCKEMANN, LIESCHE, *A.* **342**, 14, 25, 33; vgl. CAUSSE, *Bl.* [3] **17**, 234; **19**, 145). CAUSSE (*Bl.* [3] **19**, 145) erhielt bei der Einw. von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin in phosphorsaure Lösung neben Acetaldehyd-phenylhydrazon Äthyliden-bis-[äthyliden-phenylhydrazin]  $[CH_3 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5)]_2CH \cdot CH_3$  (S. 128). Löst man Phenylhydrazin mit Acetaldehyd bei 80° in 60%iger Essigsäure und läßt drei Tage stehen, so bildet sich etwas Diacetyl-bis-phenylhydrazon (Diacetylosazon)  $CH_3 \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$  (S. 159) (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2124). Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in die kalte alkoholische Lösung von Chloracetaldehydhydrat (Bd. I, S. 611) erhält man [ $\beta$ -Phenylhydrazino]-acetaldehyd-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2066) (FREER, *Am.* **21**, 59). Beim Erhitzen von 3 Tln. Phenylhydrazin mit 1 Tl. Chloracetal (Bd. I, S. 611) auf 130° entsteht Glyoxalosazon (S. 154) (E. FL., *B.* **26**, 97 Anm.). Zur Einw. von Chloral (Bd. I, S. 616) bzw. Chloralhydrat (Bd. I, S. 619) und von Bromalhydrat (Bd. I, S. 626) auf Phenylhydrazin vgl. CAUSSE, *Bl.* [3] **17**, 547; BRUNNER, EIERMANN, *B.* **31**, 1409, 1410, 1412<sup>1)</sup>. [ $\beta\beta$ -Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 333) gibt mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in verd. Schwefelsäure das 2-Carboxy-phenylimino-essigsäurephenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$  (S. 337) (GÄRTNER, *A.* **332**, 232). Bei mehrtägigem Stehen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Nitroacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. I, S. 627) in Gegenwart von Essigsäure bildet sich Glyoxalosazon (LOSANITSCH, *B.* **42**, 4049). Mit Nitroacetaldoxim (Methazonsäure) (Bd. I, S. 627) in verd. Salzsäure entsteht Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$  (S. 128) (MEISTER, *B.* **40**, 3443). Phenylhydrazin reagiert mit Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Aceton-phenylhydrazon (S. 129) (REISENEGGER, *B.* **16**, 662). Versetzt man die auf —16 bis —18° abgekühlte Lösung von 18 g Phenylhydrazin im 5-fachen Vol. absol. Alkohol mit der Lösung von 5 g Chloraceton (Bd. I, S. 653) im 5–6-fachen Vol. absol. Alkohol, so entsteht Phenylhydrazino-aceton-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2066) (BENDER, *B.* **21**, 2496; BODFORSS, *B.* **52** [1919], 1771, 1775). Aus Phenylhydrazin und symm. Tetrachloraceton (Bd. I, S. 656) in siedender alkoholischer oder essigsaurer Lösung wird 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3784) gebildet (LEVY, WITTE, *A.* **252**, 345; ZENCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1479; vgl. DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3385). Perbromaceton (Bd. I, S. 660) reagiert mit Phenylhydrazin in äther. Lösung unter Bildung von Stickstoff, Brombenzol (Bd. V, S. 206) und Phenylhydrazin-hydrobromid (LEVY, JEDLIČKA, *B.* **20**, 2318; *A.* **249**, 83; vgl. BENDER, *B.* **20**, 2751). Zur

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von CHATTAWAY, BENNETT, *Soc.* **1927**, 2850.

Einw. von Butyrylchloralhydrat (Bd. I, S. 664) auf Phenylhydrazin vgl. BRÜ., *El.*, **B. 31**, 1413<sup>1)</sup>. Phenylhydrazin liefert mit Methyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-keton (Bd. I, S. 670) in Äther 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3461) (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 277, 278). Beim Stehen mit  $\alpha,\alpha$ -Dinitro- $\alpha$ -isobutyryl-äthan (Bd. I, S. 691) in Eisessig erfolgt Bildung von  $\beta$ -Isobutyryl-phenylhydrazin (S. 247) (PONZIO, *G.* **35** II, 395). — Versetzt man die äther. Lösung von Phenylhydrazin unter Kühlung mit einem Gemisch von Acrolein (Bd. I, S. 725) und Äther und läßt 1 Tag stehen, so erhält man neben harzigen Produkten 1-Phenyl-pyrazolin (Syst. No. 3461) (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* **239**, 196). CURTIUS, WIESING (*J. pr.* [2] **50**, 549) erhielten bei mehrtägigem Stehen von Phenylhydrazin mit Acrolein in Äther eine Verbindung  $C_{24}H_{34}O_{12}N_6$  (S. 115). Mit Methyl-vinyl-keton (Bd. I, S. 728) in Äther entsteht 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 277, 278). Durch Mischen von Crotonaldehyd (Bd. I, S. 728) mit Phenylhydrazin und Destillation des öligen Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck erhielt TRENER (*M.* **21**, 1115) 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3461)<sup>2)</sup>. Aus Phenylhydrazin und Dimethylketen (Bd. I, S. 731) in Äther bildet sich  $\beta$ -Isobutyryl-phenylhydrazin (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **39**, 970; **40**, 1149). Beim Mischen von Phenylhydrazin mit Methylheptonen (Bd. I, S. 741) entsteht ein Hydrazon, das mit Säuren leicht Phenylhydrazin regeneriert, aber beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 130° sich unter Wärmeentwicklung in 1-Phenyl-3-methyl-6-isopropyl-pyridazintetrahydrid

$(CH_3)_2CH \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown N(C_6H_5) \cdot N \end{array} > C \cdot CH_3$  (Syst. No. 3461) umlagert (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 177). Beim

Kochen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Propargylaldehyd-diäthylacetal (Bd. I, S. 750) erhält man 1-Phenyl-pyrazol (Syst. No. 3463) (CLAISEN, *B.* **36**, 3666). — Beim Stehen der alkoh. Lösung von flüssigem  $\alpha$ -eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) (Bd. VII, S. 53) mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht die Verbindung  $C_{18}H_{15}ON_4Cl$  vom Schmelzpunkt 202° (S. 115) (ZINCKE, PRENTZELL, *A.* **296**, 157, 191). Läßt man festes  $\beta$ -eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(3) (Bd. VII, S. 53) mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung stehen, so erhält man eine Verbindung  $C_{15}H_{13}ON_4Cl$  vom Schmelzpunkt 200° (S. 115) (ZINCKE, BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 157, 170). Campher (Bd. VII, S. 101) gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat Campher-phenylhydrazon (S. 133) (BALBIANO, *G.* **15**, 247; **16**, 132). Campherphenylhydrazon entsteht auch beim Erhitzen der alkoholischen Lösung von Thiocampher (Bd. VII, S. 133) mit Phenylhydrazin (WUYTS, *B.* **36**, 868). Erhitzt man 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. 3-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) im Wasserbade, so erhält man 3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon (Syst. No. 2079) (BA., *R. A. L.* [4] **2** I, 106; *G.* **16**, 137; **17**, 244). 3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon entsteht auch (neben Benzol, Anilin, Stickstoff und Ammoniak) beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-campher (Bd. VII, S. 125) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (ALVISI, *G.* **22** I, 272). Beim Erhitzen von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\beta$ -Dibrom-campher (Bd. VII, S. 126) auf 100° erhält man das Bis-phenylhydrazon eines Dioxo-camphans  $C_{10}H_{14}(N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$  (S. 166) (AL., *R. A. L.* [5] **1** II, 444; *G.* **23** I, 333). Das Natriumsalz der Aciform des 3-Nitro-camphers (Bd. VII, S. 129) gibt beim Kochen mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat eine Verbindung  $(C_{16}H_{22}N_2)_x$  (Bd. VII, S. 130) (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **1**, 241). Beim Eintragen von Phenylhydrazin in eine Chloroformlösung von 3-Brom-3-nitro-campher (Bd. VII, S. 131) bildet sich als Hauptprodukt 3-Nitro-campher (Bd. VII, S. 128) und daneben geringe Mengen Campher-phenylhydrazon und Campherchinon-phenylhydrazon-(3) (S. 165) (FORSTER, *Soc.* **81**, 868). — Phenylhydrazin reagiert heftig mit Benzaldehyd unter Bildung von Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) (E. FISCHER, *A.* **190**, 134; *B.* **17**, 574). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzaldehyd-anil (Bd. XII, S. 195) (BECKMANN, *B.* **23**, 3340; WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 455; OTT, *M.* **26**, 338), sowie auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218, 221) (MINUNNI, CABERTI, *G.* **21** I, 141, 142; REUTT, PAWLEWSKI, *C.* **1903** II, 1432; vgl. auch MEISTER, *B.* **40**, 3436 Anm. 2). Auch bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzaldazin (Bd. VII, S. 225) in siedendem Alkohol entsteht Benzaldehyd-phenylhydrazon (KNÖPPER, *M.* **30**, 31). Aus Phenylhydrazin und Acetophenon (Bd. VII, S. 271) entsteht Acetophenon-phenylhydrazon (S. 139) (REISENEGGER, *B.* **16**, 662; E. FISCHER, *B.* **17**, 576). Mit 2.4.6-Trimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 332) tritt Phenylhydrazin dagegen nicht in Reaktion (BAUM, *B.* **28**, 3209). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) auf 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht Benzolazostyrol(?)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(C_6H_5) : CH_2$ (?) (Syst. No. 2100) (HESS, *A.* **232**,

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von CHATAWAY, IRVING, *Soc.* **1930**, 87.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **31** [1910], 1024; v. AUWERS, KREUDER, *B.* **58** [1925], 1975, 1977.

234; BENDER, *B.* **20**, 2752; FREER, *Am.* **21**, 56; BUSCH, DIETZ, *B.* **47** [1914], 3279; BODFORSS, *B.* **52** [1919], 1762; BUSCH, Privatmitteilung [1931]). Läßt man 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. *ω,ω*-Dibrom-acetophenon (Bd. VII, S. 286) in absolut-alkoholischer Lösung stehen, so bildet sich Phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5 ) \cdot C_6H_5$  (S. 168) (BEN., *B.* **21**, 2496). Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) liefert mit salzsaurem Phenylhydrazin in Wasser oder wäbr. Alkohol in Gegenwart von überschüssigem Natrium-acetat Zimtaldehyd-phenylhydrazon (S. 144) (E. FISCHER, *B.* **17**, 575). Phenylhydrazin liefert in alkoh. Lösung mit Vinyl-phenyl-keton (Bd. VII, S. 359) in Gegenwart von etwas Eisessig schon bei Zimmertemperatur 1,3-Diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3475) (KOHLER, *Am.* **42**, 387; vgl. SCHÄFER, TOLLENS, *B.* **39**, 2188)<sup>1)</sup>. Bei der Einw. von Benzalacetone (Bd. VII, S. 364) auf Phenylhydrazin in warmer alkoholischer Lösung (KNORR, *B.* **20**, 1099) oder auf salzsaures Phenylhydrazin in Gegenwart von überschüssiger wäbriger Natrium-acetatlösung (E. FISCHER, *B.* **17**, 576) entsteht Benzalacetone-phenylhydrazon (S. 145), das bei der Destillation 3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3476) und 3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3482) liefert (KNORR; vgl. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm.)<sup>2)</sup>. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf *ms,ms*-Dibrom-anthron (Bd. VII, S. 476) in Benzol wird Anthrachinon-mono-phenylhydrazon bzw. *ms*-Benzolazo-anthranol (S. 175) gebildet (KAUFLER, SUCHANNEK, *B.* **40**, 522; vgl. K. H. MEYER, ZAHN, A. **396** [1913], 152). Beim Stehen von Phenylhydrazin mit Phenyl-benzoyl-acetylen (Bd. VII, S. 498) bildet sich das Phenyl-benzoyl-acetylen-phenylhydrazon (WATSON, *Soc.* **85**, 1326); beim Kochen der Komponenten in alkoh. Lösung entsteht 1,3,5-Triphenyl-pyrazol (Syst. No. 3488) (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **136**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 175). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Cinnamalacetophenon (Bd. VII, S. 499) in Alkohol in Gegenwart von etwas Eisessig bei Zimmertemperatur entsteht das bei 156—158° schmelzende Cinnamalacetophenon-phenylhydrazon (S. 152) (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4416, 4427), das beim Kochen mit Eisessig in eine isomere bei 123—124° schmelzende Verbindung  $C_{23}H_{20}N_2$  übergeht (AU., VOSS; STRAUS, *B.* **51** [1918], 1462, 1475; STR., Privatmitteilung; vgl. SORGE, *B.* **35**, 1066). Aus Phenylhydrazin und Dibenzalacetone (Bd. VII, S. 500) in siedendem Alkohol wird 1,5-Diphenyl-3-styryl-pyrazolin (Syst. No. 3488) gebildet (MINUNNI, *G.* **29** II, 398; RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1179; vgl. STRAUS, *B.* **51** [1918], 1457 Anm. 4, 1468).

Glyoxal (Bd. I, S. 759) gibt mit überschüssigem Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung Glyoxal-bis-phenylhydrazon (Glyoxalosazon) (S. 154) (E. FISCHER, *B.* **17**, 575; vgl. PICKEL, A. **232**, 231). Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung von Chlormalondialdehyd (Bd. I, S. 765) mit Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-4-chlor-pyrazol (Syst. No. 3463) (DRECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4644). Versetzt man das Natriumsalz des Nitromalondialdehyds (Bd. I, S. 766) in wäbr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin, so bildet sich Nitromalondialdehyd-mono-phenylhydrazon (S. 157), das durch heißen Alkohol in 1-Phenyl-4-nitro-pyrazol (Syst. No. 3463) übergeführt wird; läßt man auf das Natriumsalz des Nitromalondialdehyds eine Lösung von Phenylhydrazin in verd. Alkohol einwirken, so erhält man Nitromalondialdehyd-bis-phenylhydrazon (S. 157) (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 101, 102). Das Monoacetat der Enolform des Nitrosuccindialdehyds (Bd. II, S. 157) liefert mit Phenylhydrazin in Methylalkohol das Bis-phenylhydrazon des Butendials (S. 163) (MARQUIS, *C. r.* **134**, 906; A. ch. [8] **4**, 237; vgl. WOHL, MYLO, *B.* **45** [1912], 1754). Versetzt man das Natriumsalz des Acetessigaldehyds (Bd. I, S. 767) in wäbr. Lösung mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig und destilliert, so erhält man das 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol (Syst. No. 3465) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3465) (CLAISEN, STYLOS, *B.* **21**, 1147; CL., ROOSEN, *B.* **24**, 1890; A. **278**, 263, 274, 293; vgl. STOERMER, MARTINSEN, A. **352**, 337). Lävulin-aldehyd (Bd. I, S. 774) bildet mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure ein dickes gelbes Öl, das beim Behandeln mit verd. Salzsäure Phenylmethylpyridazindihydrid (Syst. No. 3467) liefert (HARRIES, *B.* **31**, 45; HA., BOEGEMANN, *B.* **42**, 442). Beim Erwärmen von Acetyl-aceton (Bd. I, S. 777) mit überschüssigem Phenylhydrazin im Wasserbade entsteht 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3467) (KNORR, *B.* **20**, 1104; COMBES, *Bl.* [2] **50**, 145). Acetonylacetone (Bd. I, S. 788) gibt beim kurzen Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin oder beim Versetzen mit einer wäbr. Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin Acetonyl-aceton-bis-phenylhydrazon (S. 161) (PAAL, *B.* **18**, 60); läßt man eine Lösung von 5 g Phenylhydrazin und 5,3 g Acetonylacetone in 50 g absol. Alkohol mit 0,8 cem konz. Salzsäure 4—6 Stdn. stehen, so entsteht eine bei 175,5° schmelzende Verbindung  $C_{24}H_{28}N_4$  (S. 115) (SMITH, MCCOY, *B.* **35**, 2169). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die wäbr. Lösung des Butendials (Bd. I, S. 802) im Wasserbade entsteht das Bis-phenylhydrazon (S. 163) (MARQUIS, *C. r.*

<sup>1)</sup> Vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von STRAUS, BERKOW, A. **401** [1913], 143; v. AUWERS, LÄMMERHIET, *B.* **54** [1921], 1000, 1010.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. AUWERS, MAUSS, *B.* **59** [1926], 612.

134, 906; *l. ch.* [8] 4, 237; vgl. WOHL, MYLO, *B.* 45 [1912], 1754). — Cyclobutandion-(1.3) (Bd. VII, S. 552) reagiert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol unter Bildung des Phenylhydrazons des Acetessigsäure-phenylhydrazids  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (S. 345) (CHICK, WILSMORE, *Soc.* 93, 948). Beim Erwärmen von Cyclopentandion-(1.2) (Bd. VII, S. 552) mit essigsäurem Phenylhydrazin entsteht das Bis-phenylhydrazon (S. 164); DIECKMANN, *B.* 30, 1472. Cyclohexandion-(1.3) (Dihydroresorcin) (Bd. VII, S. 554) gibt in wäbr. Lösung beim Versetzen mit der wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin das Monophenylhydrazon (S. 164); erwärmt man mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig im Wasserbade, so wird das Phenylhydrazon des 1-Benzolazo-cyclohexen-(1)-ons-(3)  $H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ CH_2 \cdot C(N : N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > CH$  (Syst. No. 2134) gebildet (MERLING, *A.* 278, 39, 41). Aus Phenylhydrazin und 3-Formyl-campher [3-Oxymethylen-campher] (Bd. VII, S. 591) in Eisessig bildet sich beim Eindampfen im Wasserbade das Pyrazolderivat  $C_{11}H_{15} < \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_5 \\ N \end{smallmatrix} >$  (Syst. No. 3470) (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 352; vgl. RUPE,

DRELL, *Helv. chim. Acta* 5 [1922], 510 Anm.). — Phenylhydrazin wirkt auf Benzochinon (Bd. VII, S. 609) und andere Chinone der Benzolreihe reduzierend, indem es selbst durch diese Verbindungen oxydiert wird (ZINCKE, *B.* 16, 1563; 18, 786 Anm.). Chinonoxim(4-Nitroso-phenol) (Bd. VII, S. 622) wird durch Phenylhydrazin in Äther zu 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und 4.4'-Dioxy-azoxybenzol (Syst. No. 2212) reduziert (E. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2616); arbeitet man in Benzol, unter Anwendung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, so erhält man außer geringen Mengen Harz nur 4-Amino-phenol (PLANCHER, *G.* 25 II, 383). Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin mit 4-Nitroso-phenol in Eisessig wird pro 1 Mol. Nitrosophenol 1 Mol. Phenylhydrazin unter Bildung von Stickstoff und Benzol zersetzt (CLAUSER, *B.* 34, 890, 894). p-Chinon-imid-oxim (4-Nitroso-anilin) (Bd. VII, S. 625) wird durch Phenylhydrazin in Äther zu p-Phenylendiamin reduziert (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2610). Bei der Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin auf 4-Nitroso-anilin in wäbr. Alkohol entsteht die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (Syst. No. 2242) und als Nebenprodukt p-Phenylendiamin (O. FI., HEPP, *B.* 21, 685; O. FI., WACKER, *B.* 21, 2609; BAMBERGER, Privatmitteilung<sup>1)</sup>). Aus äquimolekularen Mengen Phenylhydrazin und Phenylglyoxal (Bd. VII, S. 670) in verd. Essigsäure erhielten MÜLLER, v. PECHMANN (*B.* 22, 2557) ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 142–143°, das wahrscheinlich mit der  $\beta$ -Form des Phenylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazons (S. 167) identisch ist (Redaktion dieses Handbuchs); erwärmt man 2 Mol.-Gew. essigsäures Phenylhydrazin mit Phenylglyoxal in wäbr. Lösung, so erhält man das Bis-phenylhydrazon (S. 168) (MÜ., v. PE., *B.* 22, 2558). Dieses entsteht auch aus überschüssigem Phenylhydrazin und Phenylglyoxalaldoxim (Isonitroso-acetophenon; Bd. VII, S. 671) (MÜ., v. PE., *B.* 22, 2558). Beim Schütteln von 1,5 g Phenylhydrazin mit 1g o-Phthalaldehyd (Bd. VII, S. 674) in Alkohol entsteht o-Phthalaldehyd-bis-phenylhydrazon (S. 168); erhitzt man äquimolekulare Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin und o-Phthalaldehyd in Wasser im Wasserbade, so bildet sich N-Phenyl-phthalaziniumchlorid

$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH : N \\ CH : N(C_6H_5)Cl \end{smallmatrix} >$  (Syst. No. 3480), aus dem durch Soda die Pseudobase

$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH = N \\ CH(OH) \cdot N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} >$  abgeschieden wird (THIELE, FALK, *A.* 347, 121, 122). Bei der Einw.

von Phenylhydrazin auf Benzoylacetalddehyd (Oxymethylenacetophenon; Bd. VII, S. 679) in äther. Lösung erhielten CLAISEN, L. FISCHER (*B.* 21, 1139) das Monophenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (S. 169), das sich bei der Destillation in 1.5-Diphenylpyrazol (Syst. No. 3481) umwandelte; KNORR, DUDEN (*B.* 26, 115) erhielten bei längerem Stehen der äther. Lösung ein Produkt, das bei der Destillation 1.3-Diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3481) lieferte (vgl. CLAISEN, *A.* 278, 263<sup>2)</sup>). Beim Erwärmen von Benzoylacetan (Bd. VII, S. 680) mit  $1\frac{1}{2}$  Tln. Phenylhydrazin auf 35–40° entsteht das Mono-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (S. 169); erhitzt man die Komponenten im Wasserbade, so erhält man 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3482) (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2135, 2136; E. FI., *B.* 28, 1149; vgl. v. AUWERS, STUEHMANN, *B.* 59 [1926], 1047). Phenacylacetan (Bd. VII, S. 687) bildet mit 1 Mol. Gew. Phenylhydrazin in Äther Phenacylacetan-mono-phenylhydrazon (S. 170) (PAAL, *B.* 17, 2763); bei gelindem Erwärmen von Phenacylacetan mit überschüssigem Phenylhydrazin bildet sich das Phenylhydrazon des 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-ons-(3) (S. 147) (PAAL, *B.* 17, 914; vgl. BORSCHKE, MENZ, *B.* 41, 190). Versetzt man die Suspension von  $\beta$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) in Eisessig mit

<sup>1)</sup> Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] O. FISCHER, *J. pr.* [2] 92, 60, und BAMBERGER, *A.* 420, 137.

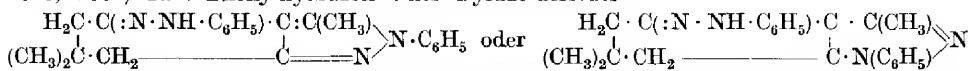
<sup>2)</sup> Vgl. ferner nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* 58, 529, 536, 538; v. AU., MAUSS, *A.* 452, 183, 196.

einer wäbr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so entsteht (außer einem in Wasser löslichen, veränderlichen Nebenprodukt) 2-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) (ZINCKE, *B.* **16**, 1563; ZI., BINDEWALD, *B.* **17**, 3030).  $\alpha$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) gibt in eisessigsaurer Suspension mit einer wäbr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (neben geringen Mengen einer in Wasser löslichen, veränderlichen Verbindung) 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) (ZI., BI., *B.* **17**, 3026). Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) [1-Nitroso-naphthol-(2); Bd. VII, S. 712] wird durch Phenylhydrazin in Benzol zu 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) reduziert; ebenso werden Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) [2-Nitroso-naphthol-(1); Bd. VII, S. 715] und Naphthochinon-(1.4)-oxim-(1) [4-Nitroso-naphthol-(1); Bd. VII, S. 727] zu den entsprechenden Aminonaphtholen reduziert (PLANCHER, *G.* **25** II, 392, 393). Läßt man die alkoh. Lösung von 2 g Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) [1-Nitroso-naphthylamin-(2); Bd. VII, S. 717] mit 1,5 g Phenylhydrazin und einem kleinen Überschuß von Essigsäure 48 Stdn. stehen, so entsteht 2.2'-Diamino-1.1'-azoxy-naphthalin (Syst. No. 2216); setzt man 3,5 g salzsaures Phenylhydrazin zu einer siedenden alkoholischen Lösung von 4 g Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1), so erhält man N<sup>1</sup>-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (F: 161°) (Bd. XIII, S. 197) (HARDEN, *A.* **255**, 160, 161; vgl. jedoch NOELTING, GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **42**, 1381; MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97** [1910], 1721; CHARRIER, *R. A. L.* [6] **4** [1926], 314).  $\beta$ -Naphthochinon-dioxim (Bd. VII, S. 718) verbindet sich mit Phenylhydrazin bei gelindem Erwärmen zu einer Verbindung  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_8O_2N_2$  (S. 107) (POLONOWSKY, *B.* **21**, 184). Beim Erhitzen von Benzil (Bd. VII, S. 747) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im Wasserbade (BÜLOW, *A.* **236**, 197), sowie beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Benzil mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin während  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stde. (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 531 Anm. 4) bildet sich das Mono-phenylhydrazon (S. 173). Erhitzt man Benzil in alkoh. Lösung mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin (PICKEL, *A.* **232**, 230) 6—8 Stunden (BA., GR.), oder in eisessigsaurer Lösung mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (PURGOTT, *G.* **22** II, 611) im Wasserbade, so erhält man  $\beta$ -Benzilosazon (S. 174). Einw. von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzilmonoxim auf Phenylhydrazin s. Bd. VII, S. 757, 759. Additionelle Verbindung von  $\beta$ -Benzildioxim mit Phenylhydrazin s. S. 107. Anthrachinon reagiert nach ZINCKE (*B.* **16**, 1563) nicht mit Phenylhydrazin. 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) wird durch Phenylhydrazin in heißem Alkohol zu 5-Nitro-1-hydroxylamino-anthrachinon (S. 50) reduziert; wird die Reduktion ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels ausgeführt, so kann sie bis zum 1.5-Bis-hydroxylamino- und 1.5-Diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 203) führen (SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2941). Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) wird, in heißer alkoh. Suspension mit einer essigsäuren Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin versetzt, zu Hydrophenanthrenchinon (Bd. VI, S. 1035) reduziert (SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3123, 3124); läßt man Phenylhydrazin auf Phenanthrenchinon in Äther unter Kühlung einwirken, so wird (neben Stickstoff, Ammoniak, Benzol, Diphenyl und anderen Produkten) Phenanthroxazin  $C_6H_4 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4$  (Syst. No. 4210) gebildet (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 533). Bei der Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin auf Phenanthrenchinon in wäbr. Alkohol in der Wärme entsteht 10-Benzolazo-phenanthrol-(9) (Syst. No. 2121) (ZINCKE, *B.* **16**, 1564). Bei kurzem Erwärmen gleicher Teile Phenylhydrazin und  $\omega$ -Desyl-acetophenon (Bd. VII, S. 830) in Eisessig im Wasserbade entsteht 1.3.4.6-Tetraphenyl-pyridazindihydrid (Syst. No. 3492); kocht man das Gemisch 2 Stdn., so erhält man infolge Zersetzung des Tetraphenylpyridazindihydrids geringe Mengen 1.2.3.5-Tetraphenyl-pyrrol (Syst. No. 3093) (SMITH, *Soc.* **57**, 647, 650; *A.* **289**, 325). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-styrol (F: 129°) (Bd. VII, S. 835) in Alkohol im Druckrohr bei 100° entstehen das  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-styrol-mono-phenylhydrazon<sup>1)</sup> (S. 177), eine bei ca. 230° schmelzende Verbindung  $(C_{28}H_{22}N_2)_x$  (S. 115) und 1.4.5-Triphenyl-pyrazol (Syst. No. 3488) (JAPP, HUNTLY, *Soc.* **53**, 184; *B.* **21**, 551; J., KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 708; vgl. KL., *A.* **269**, 108; SMITH, *A.* **289**, 332 Anm.; J., TINGLE, *Soc.* **71**, 1143); arbeitet man in siedendem Eisessig, so erhält man die Verbindung  $(C_{28}H_{22}N_2)_x$  (vom Schmelzpunkt 230°) und als Hauptprodukt das  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-styrol-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon(?) (S. 237) (KL., *A.* **269**, 116, 127). Beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile Phenylhydrazin und cis- $\alpha,\alpha'$ -Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) in Alkohol im Druckrohr auf 100° entstehen N-Anilino-tetraphenylpyrrol (Syst. No. 3097) und eine Verbindung  $C_{34}H_{28}ON_2$  vom Schmelzpunkt 201° (S. 115) (KL., *A.* **269**, 111, 117). Läßt man 4 g Phenylhydrazin auf 10 g cis- $\alpha,\alpha'$ -Dibenzoyl-stilben in siedendem Eisessig einwirken und macht dann mit Ammoniak alkalisch, so erhält man eine isomere Verbindung  $C_{34}H_{28}ON_2$  vom Schmelzpunkt 196° (S. 115); wendet man statt Ammoniak Natronlauge an, so bilden sich 1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3491) und als Hauptprodukt eine hochschmelzende unlösliche Verbindung (KL., *A.* **269**, 113, 115, 123, 126).

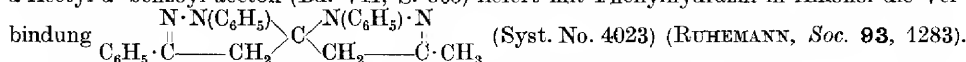
<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird diese Verbindung von OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO (*G.* **44** II, 91) als 1.3.4 oder 1.3.5-Triphenyl-5-benzoyl-pyrazolin aufgefaßt.



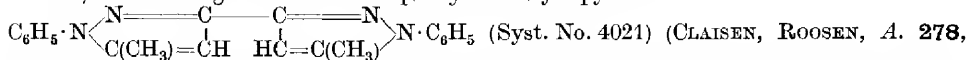
Die Lösung des Mesoxaldialdehyds (Bd. I, S. 806) gibt mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure das Bis-phenylhydrazon  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH]_2CO$  (S. 178) (HENLE, SCHUPP, *B.* **38**, 1372) und das Mesoxaldialdehyd-tris-phenylhydrazon (S. 178) (HARRIES, TÜRK, *B.* **38**, 1636). Diisonitrosoacetone (Bd. I, S. 806) gibt mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol das Phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3 : OH)_2$  (S. 178), mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung, im Wasserbade 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3784) (v. PRECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 2992, 2993; DE NEUFVILLE, v. PE., *B.* **23**, 3385). Beim Versetzen der wäbrig-alkoholischen Lösung des Pentantrions (Bd. I, S. 806) mit einer neutralen oder essigsäuren Lösung von Phenylhydrazin entsteht das 2,4-Bis-phenylhydrazon  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2]_2CO$  (S. 179) (SACHS, BARSCHALL, *B.* **34**, 3053; vgl. SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3308). Isonitroso-acetylacetone (Bd. I, S. 807) gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung 1-Phenyl-4-nitroso-3,5-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3467) (WOLFF, *A.* **325**, 192). Dimethyl-C-acetyl-dihydroresorein (Bd. VII, S. 860) kondensiert sich mit Phenylhydrazin in heißer alkoholischer Lösung (in Gegenwart von Eisessig; vgl. CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101** [1912], 1528, 1534) zum Phenylhydrazon eines Pyrazolderivats



(Syst. No. 3566) (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3381). Methyl-phenyl-triketon (Bd. VII, S. 864) gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol in der Kälte das Monophenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$  (S. 181); wendet man überschüssiges Phenylhydrazin in der Hitze an, so entsteht 4-Benzolazo-1,5-diphenyl-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3784) (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3317).  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha'$ -benzoyl-acetone (Bd. VII, S. 865) liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol die Verbindung



Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Oxalyldiacetone (Bd. I, S. 812) in Eisessig bildet sich Diphenyldimethyldipyrazol



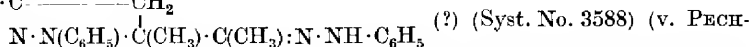
295). 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin verbinden sich mit 1 Mol.-Gew. Butyrylfilicinsäure (Bd. VII, S. 885) in Äther zu der Verbindung  $C_{22}H_{26}ON_4$  (F: 183—184°) (S. 116) (BOEHM, *A.* **318**, 233, 243). Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen von Phenylhydrazin mit Albaspidin (Bd. VII, S. 910) im Wasserbade erhielt POULSSON (*A. Pth.* **41**, 252) eine bei 179° schmelzende Verbindung  $C_{37}H_{48}O_8N_4$  (?) =  $2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + C_{22}H_{32}O_8$  (?) (S. 116). Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Digerieren gleicher Mengen Phenylhydrazin und Albaspidin mit 7 Tln. Eisessig im Wasserbade erhält man eine bei 242° schmelzende Verbindung  $C_{37}H_{40}O_8N_4$  (S. 116) (BOEHM, *A.* **318**, 270, 303).

Glykolaldehyd (Bd. I, S. 817) gibt in wäbr. Lösung beim Erwärmen mit essigsäurem Phenylhydrazin auf 40° Glyoxal-bis-phenylhydrazon (Glyoxalosazon) (S. 154) (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* **25**, 2553). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf das bei der Kondensation von Formaldehyd mittels Calciumcarbonats zu Zucker intermediär entstehende, Glykolaldehyd enthaltende Reaktionsprodukt wurde neben Glyoxalosazon Glykolaldehyd-phenylhydrazon (S. 185) erhalten (H. EULER, A. EULER, *B.* **39**, 50). Läßt man überschüssiges Phenylhydrazin auf Milchsäurealdehyd (Bd. I, S. 819) in Gegenwart von verd. Essigsäure bei Zimmertemperatur einwirken, so scheidet sich Milchsäurealdehyd-phenylhydrazon (S. 185) ab; erwärmt man die Mutterlauge  $\frac{1}{2}$  Stde. im Wasserbade, so entsteht Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon (S. 156) (WOHL, *B.* **41**, 3611). Beim Versetzen einer wäbr. Lösung von Acetol (Bd. I, S. 821) mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin scheidet sich zunächst Acetol-phenylhydrazon (S. 185) aus (LAUBMANN, *A.* **243**, 248; PINKUS, *B.* **31**, 36); dieses entsteht auch beim Stehen von Acetol mit Phenylhydrazin in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (NEF, *A.* **335**, 253); läßt man Acetol mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure längere Zeit stehen, so bildet sich Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon (NEF, *A.* **335**, 255; vgl. LAU., *A.* **243**, 248). Beim Mischen von Aldol (Bd. I, S. 824) mit Phenylhydrazin erfolgt Bildung von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3461) (TRENER, *M.* **21**, 1111). Acetopropylalkohol (Bd. I, S. 831) kondensiert sich mit essigsäurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung zu 1-Phenyl-3-methyl-pyridazintetrahydrid (Syst. No. 3461) (LIPP, *B.* **22**, 1203). Beim Schütteln von 4-Methyl-chinol (Bd. VIII, S. 17) mit Phenylhydrazin entsteht 4-Methyl-azobenzol (Syst. No. 2096) (BAMBERGER, *B.* **35**, 1426). m-Xylochinol (Bd. VIII, S. 22) reagiert mit Phenylhydrazin in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumhydroxyd unter Bildung von 4-Phenylhydrazino-1,3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-on-(6) (Syst. No. 2079); bei längerem Kochen der Komponenten in Äther erhält man das Bis-phenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dions-(4,6) (S. 203) und 4-Benzolazo-m-xylo (Syst. No. 2098); führt man die Reaktion in Gegenwart von Wasser aus, so entstehen neben diesen beiden Verbindungen geringe Mengen 4,6-Bis-benzolazo-m-xylo (Syst. No. 2104) (BAMBERGER, REBER, *B.* **40**, 2258). Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) gibt mit Phenylhydrazin

in Alkohol Salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 188) (RÖSSING, *B.* 17, 3004; vgl. BILTZ, *B.* 27, 2288; E. FISCHER, *B.* 30, 1243; LOCKEMANN, LUGIUS, *B.* 46 [1913], 1013). Beim Erhitzen von Benzoin (B1. VIII, S. 167) mit Phenylhydrazin in Alkohol entstehen 2 stereoisomere Benzoin-phenylhydrazone (S. 200) (SMITH, RANSOM, *Am.* 16, 111; vgl. PICKEL, *A.* 232, 229; FREER, *Am.* 21, 47; SM., *Am.* 22, 198). Kocht man Benzoin mit überschüssigem Phenylhydrazin in Essigsäure, so erhält man  $\beta$ -Benzilosazon (S. 174) (SM., RA., *Am.* 16, 111).

Phenylhydrazin liefert mit Glycerinaldehyd (Bd. I, S. 845) in essigsaurer Lösung Phenylglycerosazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 202) (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1089, 3383; WOHL, *B.* 31, 1800), in schwach alkalischer Lösung Methylglyoxalosazon (WOHL, *Bio. Z.* 5, 56; vgl. NEUBERG, KANSKY, *Bio. Z.* 20, 461). Phenylglycerosazon entsteht auch aus Phenylhydrazin mit Dioxyaceton (Bd. I, S. 846) in Gegenwart von Essigsäure (PILOTY, *B.* 30, 3165), oder mit Dioxy-aceton-oxim (Bd. I, S. 848) (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1662). 1-Methyl-cyclohexandiol-(1.2)-on-(3) (Bd. VIII, S. 225) liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte das Phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexandiol-(1.2)-ons-(3) (S. 203), mit 2 Mol.-Gew. essigsaurem Phenylhydrazin im Wasserbade eine bei 128° schmelzende Verbindung  $C_{19}H_{20}N_4$  (S. 116) (HARRIES, *B.* 35, 1177). Die Reaktion zwischen 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) und Phenylhydrazin in wäßr. Alkohol führt zu 4-Benzolazo-1.3-dioxy-naphthalin (Syst. No. 2129) (ZINCKE, THELEN, *B.* 17, 1810; v. KOSTANECI, *B.* 22, 3165).

Mit der aus Diacetyl durch Alkali erhaltenen, von v. PECHMANN, WEDEKIND (*B.* 28, 1845) als 3-Methyl-heptanol-(3)-trion-(2.5.6) aufgefaßten Verbindung  $C_8H_{12}O_4$  (Bd. I, S. 858), der von DIELS, BLANCHARD, v. D. HEYDEN (*B.* 47 [1914], 2357) die Konstitution eines 1.4-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.4)-dions-(2.5) zugeschrieben wird, reagiert essigsaures Phenylhydrazin in wäßr. Lösung unter Bildung der Verbindung  $C_{26}H_{28}N_6 =$



MANN, *B.* 21, 1420; v. PE., WE., *B.* 28, 1845). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chloranilsäure (B1. VIII, S. 379) auf 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in 80 vol.-%igem Alkohol entsteht eine in violettbraunen mikroskopischen Prismen krystallisierende Verbindung  $2C_6H_3N_2 + C_6H_2O_4Cl_2$  (S. 111); läßt man 1 Mol.-Gew. Chloranilsäure auf 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in absol. Alkohol einwirken, so erhält man eine in farblosen mikroskopischen Nadeln krystallisierende Verbindung derselben Zusammensetzung (DESCOMPS, *C. r.* 127, 665; IMBERT, DE., *Bl.* [3] 21, 73). Beim Kochen von Leukoichinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit Phenylhydrazin in Alkohol erhält man 1.4-Bis-phenylhydrazino-anthrahydrochinon (Syst. No. 2079) (Höcherster Farb., D. R. P. 204411; *C.* 1909 I, 482). Bei gelindem Erwärmen von 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin (Bd. VIII, S. 536) in Eisessiglösung mit einer Lösung von Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure erhält man eine bei 145° schmelzende Verbindung  $C_{18}H_{16}O_5N_2$  [2.4.6-Triacetyl-phloroglucin-mono-phenylhydrazon(?)] (S. 116); erhitzt man das Gemisch 2 Stdn. im Wasserbade, so entstehen 2 isomere Verbindungen  $C_{24}H_{24}O_4N_4$  [2.4.6-Triacetyl-phloroglucin-bis-phenylhydrazone(?)] vom Schmelzpunkt 154° und 184° (S. 116) (HELLER, LANGKOPF, *B.* 42, 2741, 2742).

Die Zucker verbinden sich mit Phenylhydrazin zunächst zu Phenylhydrazonen (E. FISCHER, *B.* 20, 822); mit überschüssigem Phenylhydrazin erhält man bei Gegenwart von Essigsäure in der Wärme Osazone (E. FI., *B.* 17, 579). Zur Darstellung von Osazonen aus Phenylhydrazin vgl. E. FI., *B.* 41, 77. Darstellung der Osazone aus Phenylhydrazin für mikrochemische Untersuchungen: SCHOORL, VAN KALMTHOUT, *B.* 39, 281 Anm. Wärmetönung bei der Hydrazon- und Osazonbildung aus Phenylhydrazin mit verschiedenen Zuckern: LANDRIEU, *C. r.* 142, 580. Untersuchungen über die Verdrängung des Phenylhydrazinrestes in Hydrazonen und Osazonen der Zuckerarten durch andere Hydrazine: VOTOČEK, VONDRÁČEK, *B.* 37, 3848, über die Verdrängung von Zuckergruppen in Phenylhydrazonen: VOT., VON., *B.* 38, 1093. Arabinose (Bd. I, S. 860) liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Wasser im geschlossenen Gefäß auf 100° (TANRET, *Bl.* [3] 27, 395) oder beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in wäßr. Alkohol (CHAVANNE, *C. r.* 134, 663; *A. ch.* [8] 3, 569) Arabinose-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH[CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 215). Erhitzt man 1 Tl. Arabinose mit 2 Tln. salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Tln. Natriumacetat in Wasser, so entsteht Phenylarabinosazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 217, 218) (KILIANI, *B.* 20, 345; vgl. SCHREIBLER, *B.* 17, 1731). Durch Behandeln von fester  $\alpha$ -Glykose (Bd. I, S. 880) oder deren erkalteter wäßr. Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin in Gegenwart von überschüssiger Essigsäure bei Zimmertemperatur entsteht das bei 159–160° schmelzende  $\alpha$ -[Glykose-phenylhydrazon]  $C_{12}H_{18}O_5N_2$  (S. 221) (BEHREND, *A.* 353, 112; BEH., LOHR, *A.* 362, 78, 84; vgl. E. FISCHER, *B.* 20, 824). Läßt man auf die feste  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glykose oder deren erkaltete wäßrige Lösung die alkoh. Lösung von überschüssigem Phenylhydrazin einwirken, so erhält man eine bei 106° bis 107° schmelzende Verbindung  $2C_{12}H_{18}O_5N_2 + C_8H_8N_2$  (S. 222), die durch Behandeln

mit kaltem Alkohol in Phenylhydrazin und ein mit dem Glykose-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 159—160° isomeres, bei 140—141° schmelzendes  $\beta$ -[Glykose-phenylhydrazon] (S. 221) zerlegt wird; wendet man einen großen Überschuß an Phenylhydrazin (5 Mol.-Gew.) an, so bildet sich eine bei 86—87° schmelzende Verbindung  $C_{12}H_{18}O_5N_2 + C_6H_5N_2$  (S. 222), die mit kaltem Alkohol auch das bei 140—141° schmelzende Hydrazon liefert (BEH., Lo., A. 362, 79, 80, 89, 91; vgl. SKRAUP, M. 10, 406; JACOBI, A. 272, 172, 178; OFNER, M. 26, 1166 Anm. 2; BEH., A. 353, 111). Zur Konstitution der beiden Glykose-phenylhydrazone vgl. SIMON, BÉNARD, C. r. 132, 566; BEH., Lo., A. 362, 82; HOFMANN, A. 366, 308; BEH., REINSBERG, A. 377 [1910], 191. Beim Erhitzen von Glykose mit einer wäbr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat im Wasserbade entsteht Phenylglykosazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 225, 226) (E. FISCHER, B. 17, 579; 20, 821). Läßt man Phenylhydrazin auf Glykose in wäbrig-alkalischer Lösung im Wasserbade (PINKUS, B. 31, 36) oder in wäbrig-alkoholisch-alkalischer Lösung in der Kälte (NEF, A. 335, 254) einwirken, so bildet sich Methylglyoxal-phenylosazon (S. 156). Fructose (Bd. I, S. 918) liefert bei der Kondensation mit Phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung eine Verbindung von Fructose-phenylhydrazon mit Phenylhydrazin  $C_{12}H_{18}O_5N_2 + C_6H_5N_2$ , in Pyridinlösung eine Doppelverbindung dieses Hydrazons mit Pyridin  $C_{12}H_{18}O_5N_2 + C_5H_5N$  (S. 225) (HOFMANN, A. 366, 294; vgl. LANDRIEU, C. r. 142, 582); in warmer essigsaurer Lösung erfolgt Bildung von Phenyl-glykosazon (E. Fr., B. 17, 581; 20, 821).

Beim Erwärmen von 0,6 Tln. Phenylhydrazin mit 1 Tl. Aspidin (Bd. VIII, S. 566) im Wasserbade entsteht eine bei 208—209° schmelzende Verbindung  $C_{37}H_{42}O_5N_4$  (S. 116) (BOEHM, A. 329, 331). Mit Pseudoaspidin (Bd. VIII, S. 567) im Wasserbade entsteht eine bei 201—202° schmelzende Verbindung  $C_{37}H_{42}O_5N_4$  (S. 116) (BOEHM, A. 329, 335).

Beispiele für die Einwirkung von Monocarbonsäuren und ihren Derivaten. Beim Mischen von Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. 50%iger Ameisensäure (Bd. II, S. 8) bildet sich ameisen-saures Phenylhydrazin  $C_6H_5N_2 + HCO_2H$  (S. 109) (DE VRIES, B. 27, 1521). Läßt man Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. krystallisierter Ameisensäure (BRUNNER, M. 18, 528 Anm. 2) oder mit 4 Mol.-Gew. 50%iger Ameisensäure (DE V., B. 27, 1522; vgl. auch LEIGHTON, Am. 20, 677) stehen oder erhitzt letzteres Gemisch zum beginnenden Sieden (BAMBERGER, B. 30, 1264 Anm. 2), so erhält man  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$  (S. 233). Erhitzt man Phenylhydrazin mit 3 Tln. krystallisierter Ameisensäure 7 Stdn. zum Kochen, so entsteht  $\alpha, \beta$ -Diformyl-phenylhydrazin (S. 236) (FREUND, HORST, B. 28, 944). Ameisensäureäthylester (Bd. II, S. 19) gibt mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 3-stdg. Erwärmen auf 60° (BAIDAKOWSKI, REFORMATSKI, Zk. 35, 63) oder  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen in Gegenwart von Natriumäthylatlösung im Wasserbade (CLAISEN, A. 287, 370)  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin. Erhitzt man 1 Tl. Ester mit 3 Tln. Phenylhydrazin und 8 Tln. Alkohol 24 Stdn. im Wasserbade, so bildet sich neben  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin Formazylwasserstoff  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (v. PECHMANN, B. 25, 3179, 3186). Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) gibt beim Stehen mit Phenylhydrazin in 30%iger Essigsäure (CL., A. 287, 368) oder Erwärmen mit Phenylhydrazin (WALTHER, J. pr. [2] 53, 475)  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin und Formazylwasserstoff.  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin entsteht auch aus Formamid (Bd. II, S. 26) und Phenylhydrazin beim Erhitzen (PELLIZZARI, G. 16, 204) auf 130° (Jost, B. 19, 1204) oder in der Kälte beim Stehen in Eisessig (HIRST, COHEN, Soc. 67, 829). Läßt man die absolut-alkoholische Lösung von salzsaurem Formiminoäthyläther (Bd. II, S. 28) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mehrere Wochen stehen, so entsteht  $N\beta, N\beta'$ -Diphenyl-formhydrazidin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (S. 235) (PINNER, B. 17, 2002). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Cyanwasserstoff (Bd. II, S. 29) und Wasser im geschlossenen Rohr auf 60° wird Oxalsäure-bis- $[\omega$ -phenylamidrazon] (Cyanphenylhydrazin)  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) - ]_2$  bzw.  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) - ]_2$  (S. 268) gebildet (E. FISCHER, MÜLLER, B. 27, 185; vgl. E. Fr., B. 22, 1933). Einwirkung von Kupfereyanür auf Phenylhydrazin s. S. 69. Einwirkung von Quecksilbercyanid s. S. 69. Einwirkung von Kaliumferrocyanid s. S. 69. Beim Erwärmen von  $N, N'$ -Diphenylformamidin (Bd. XII, S. 236) mit Phenylhydrazin in wenig Benzol entsteht  $\beta$ -Phenyliminomethyl-phenylhydrazin bzw. Anilinomethylen-phenylhydrazin (S. 233) (WALTHER, J. pr. [2] 53, 470; vgl. auch ZWINGENBERGER, Wa., J. pr. [2] 57, 223). Beim Erwärmen von Formamidoxim (Bd. II, S. 91) mit einer gesättigten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin entsteht Formhydroximsäure-phenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C : N \cdot OH$  (S. 234) (WIELAND, HESS, B. 42, 4191). Einw. von Chlorameisensäurederivaten auf Phenylhydrazin s. S. 88. Beim Mischen von Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur mit 1—2 Mol.-Gew. Eisessig (DE VRIES, B. 27, 1522) oder mit 1 Mol.-Gew. Eisessig in Chloroform (DE V., HOLLEMAN, R. 10, 228) oder in Äther unter Kühlung (AUTENRIETH, B. 34, 173, 180) entsteht essigsäures Phenylhydrazin  $C_6H_5N_2 + CH_3 \cdot CO_2H$  (S. 109). Läßt man Phenylhydrazin mit 3 Mol.-Gew. Eisessig mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen (DE V., B. 27, 1522; LEIGHTON, Am. 20, 677) oder kocht mit Eisessig mehrere Stunden (E. FISCHER, A. 190, 130) oder mit verd. Essigsäure (ANDERLINI, B. 24, 1993 Anm.; MILRATH, M. 29, 341), so

bildet sich  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 241).  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin entsteht in geringer Menge auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylhydrazin mit Essigsäureäthylester im Druckrohr auf  $170^\circ$  (BAIDAKOWSKI, SLEPAK, *Ж.* **35**, 71). Essigsäureanhydrid gibt beim Mischen mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* **190**, 129) oder beim Mischen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482), sowie auch bei der Einw. auf Phenylhydrazinnatrium in Äther (MICHAELIS, SCHMIDT, *A.* **252**, 301)  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin. Acetylchlorid reagiert mit Phenylhydrazinnatrium in Äther unter Bildung von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und  $\alpha$ , $\beta$ -Diacetyl-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 245) (MICHAELIS, SCHM., *A.* **252**, 302). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Acetamid und Phenylhydrazin auf  $150^\circ$  entsteht unter Ammoniakentwicklung  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (JOST, *B.* **19**, 1202). Einwirkung von Quecksilberacetamid auf Phenylhydrazin s. S. 69. Läßt man Acetiminooäthyläther (Bd. II, S. 182) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in äther. Lösung 4 Stdn. stehen, so erhält man  $\omega$ -Phenylacetamidrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH) \cdot CH_3$  (S. 243) (VOSWINCKEL, *B.* **35**, 3272; vgl. PINNER, *B.* **17**, 2003). Bei 24-stdg. Stehen der absolut-alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Acetiminooäthyläther mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entstehen  $N^\beta$ , $N^\beta$ -Diphenyl-acethydrazidin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (S. 245) und geringe Mengen Formazyilmethan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092); letztere Verbindung erhält man reichlicher bei 2—3-tägigem Stehen des Reaktionsgemisches (Vos., *B.* **36**, 2483, 2484). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Acetonitril und Natrium in Benzol wird Ammoniak abgespalten (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 166). Acethydroximsäurechlorid (Bd. II, S. 188) liefert mit Phenylhydrazin Acethydroximsäure-phenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  (S. 243) (WIELAND, *B.* **40**, 1679). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Pottasche in wäbr. Lösung entsteht ausschließlich [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure  $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 316) (BUSCH, *B.* **36**, 3882). Erhitzt man die mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Pottasche neutralisierte wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit der alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, so entstehen zu gleichen Teilen [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure und [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 321) (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] **75**, 124). Beim Kochen von Chloressigester (Bd. II, S. 197) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol bildet sich hauptsächlich [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester und daneben [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester (BUSCH, *B.* **36**, 3878, 3880; vgl. REISSERT, *B.* **28**, 1231). Bei der Einw. von Chloracetylchlorid (Bd. II, S. 199) auf Phenylhydrazin in Äther entsteht  $\beta$ -Chloracetyl-phenylhydrazin (S. 243) (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* **25**, 1080). Kocht man 1 Mol.-Gew. Chloracetamid mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol, so erhält man [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-amid (S. 317) und [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure- $[\beta$ -phenylhydrazid] (Syst. No. 2066) (RUPE, *A.* **301**, 70). Beim Erwärmen von Chloracetanilid (Bd. XII, S. 243) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol entsteht als Hauptprodukt [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (S. 317) (RUPE, HEBERLEIN, *B.* **28**, 1718; *A.* **301**, 58) neben etwas [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (S. 321) (BUSCH, Privatmitteilung [1931]; vgl. R., H.). Dieselben Produkte entstehen, wenn man statt Chloracetanilid Bromacetanilid (Bd. XII, S. 245) anwendet (BUSCH, Privatmitteilung [1931]; vgl. WIDMAN, *B.* **26**, 947; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] **16**; *B.* **27** Ref., 130). Beim Erwärmen von Dichloressigsäure (Bd. II, S. 202) mit Phenylhydrazin in Gegenwart von  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Pottasche in Wasser entsteht Glyoxylsäure-phenylhydrazon (Syst. No. 2048) (BUSCH, MEU., *J. pr.* [2] **75**, 133). Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 662). Läßt man Phenylhydrazin auf  $\beta$ -halogensubstituierte Propionsäure in Wasser, Alkohol oder Benzol, oder auf deren Ester in schwach alkalischer Lösung in der Hitze einwirken, so entsteht 1-Phenyl-3-oxo-

pyrazolidin  $\begin{matrix} OC \cdot NH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3557) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 53834;

*Frdl.* **2**, 127; vgl. STOLZ, *B.* **28**, 626; HARRIES, LOTH, *B.* **29**, 514).  $\alpha$ , $\alpha$ -Dichlor-propionsäureanhydrid (Bd. II, S. 251) liefert, in Benzol gelöst, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-phenylhydrazids  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (S. 341) (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] **42**, 78). Beim Mischen von Essigsäure-buttersäure-anhydrid (Bd. II, S. 274) mit Phenylhydrazin bildet sich  $\beta$ -Butyryl-phenylhydrazin (S. 247) (AUTENRIETH, *B.* **20**, 3190; **34**, 170, 178).  $\beta$ -Brom-buttersaures Kalium (Bd. II, S. 283) liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat in wäbr. Lösung  $\beta$ -[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-buttersäure  $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 324) und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolidon-(3) (Syst. No. 3557) (LEDERER, *J. pr.* [2] **45**, 87).

Beim Kochen äquimolekularer Mengen von Acrylsäure (Bd. II, S. 397) und Phenylhydrazin in Toluol entsteht 1-Phenyl-pyrazolidon-(5) (Syst. No. 3557) (STOLZ, *B.* **28**, 626, 630). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Crotonsäure (Bd. II, S. 408) und Phenylhydrazin auf ca.

125°, zuletzt auf ca. 160° entsteht 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5) (Syst. No. 3557) (KNORR, DUDEN, *B.* **25**, 762; Höchster Farbw., D. R. P. 62006; *Frdl.* **3**, 927). Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man in dieser Reaktion statt Crotonsäure Isocrotonsäure verwendet (KN., DU., *B.* **26**, 108). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Äthylester der „ $\beta$ -Chlor-crotonsäure“ (Bd. II, S. 416) oder der „ $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure“ (Bd. II, S. 417) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin 6–8 Stdn. auf 100°, so bilden sich 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561), 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) und die Verbindung  $\left[ \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \cdot N : C \cdot CH_3 \\ | \\ OC - CH \end{array} \right]_2$  (Syst. No. 4138) (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1655, 1664). 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Brom-methacrylsäure-äthylester (Bd. II, S. 424) reagiert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 120° bis 130° unter Bildung von 1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3562) und 1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3562) (FICHTER, ENZENAUER, UELLENBERG, *B.* **33**, 498; vgl. STOLZ, *B.* **38**, 3274; FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 304). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-acrylsäure (Bd. II, S. 432), zuletzt auf 175° entsteht 1-Phenyl-3,3-dimethyl-pyrazolidon-(5) (Syst. No. 3557) (PRENTISS, *A.* **292**, 285). Phenylhydrazin gibt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Tetrölsäureäthylester (Bd. II, S. 480) 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (KRAUTH, D. R. P. 77174; *Frdl.* **4**, 1199; vgl. FEIST, *A.* **345**, 113). Analog verläuft die Reaktion mit anderen Alkylpropionsäureestern; so z. B. erhält man mit n-Amylpropionsäure-äthylester (Bd. II, S. 487) bei 120° 1-Phenyl-3-n-amy-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3564) (MOUREU, LAZENEC, *C. r.* **142**, 1534; *Bl.* [3] **35**, 850). Aus Phenylhydrazin und n-Amylpropionsäure-nitril (Bd. II, S. 488) entsteht 1-Phenyl-3-n-amy-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3564) (MOU., LA., *C. r.* **143**, 1240; *Bl.* [4] **1**, 1075).

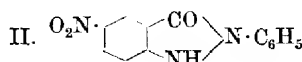
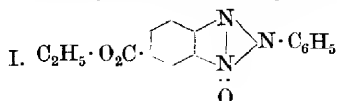
Benzoessäure (Bd. IX, S. 92) gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure keine nachweisbaren Mengen von Benzoylphenylhydrazin; beim Erkalten der Lösung krystallisiert benzoesaures Phenylhydrazin (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 2735). Beim 12-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Benzoessäureäthylester bilden sich geringe Mengen  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255); wird das Kochen fortgesetzt oder die Reaktion im Druckrohr bei 210–220° ausgeführt, so entstehen Benzanilid, Benzamid, Stickstoff und Ammoniak (BAIDAKOWSKI, SLEPAK, *R.* **35**, 68). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (Bd. IX, S. 182) in die gekühlte Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther entsteht  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* **190**, 126). Kocht man gleiche Teile salzsaures Phenylhydrazin und Benzoylchlorid in Benzol bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung, so erhält man  $\alpha$ , $\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (S. 261) (FRANZEN, *B.* **42**, 2467). Läßt man 45 g Benzoylchlorid auf unter Anwendung von 8 g Natrium hergestelltes Natriumphenylhydrazin in Benzol unter Eiskühlung einwirken, so bilden sich  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 250),  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin und  $\alpha$ , $\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **20**, 44, 1713; *A.* **252**, 311). Durch wiederholtes Schütteln von Phenylhydrazin mit 10%iger Natronlauge und einer Lösung von Benzoylchlorid in Äther entsteht in geringer Menge  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -Tribenzoyl-phenylhydrazin (S. 261) (LOCKEMANN, LIESCHE, *A.* **342**, 38). Durch Einw. von Benzamid (Bd. IX, S. 195) auf Phenylhydrazin bei 120° wird  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin gebildet (JUST, *B.* **19**, 1203). Erwärmt man Phenylhydrazin mit Benzamid in verd. Essigsäure im Wasserbade, so entsteht die Verbindung  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (?) (S. 243) (BUHLMANN, EINHORN, *B.* **34**, 3792; BU., Dissertation [München 1902], S. 100; EINHORN, Privatmitteilung). Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 271) in absol. Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entstehen Formazylbenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (PINNER, *B.* **17**, 183; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 207; vgl. v. PECHMANN, *B.* **27**, 1690) und  $\omega$ -Phenyl-benzamidrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$  (S. 256) (VOSWINCKEL, *B.* **36**, 2484). Phenylhydrazin reagiert mit 2 Mol.-Gew. Benznitril (Bd. IX, S. 275) bei Gegenwart von Natrium in Benzol unter Entwicklung von  $NH_3$  und Bildung von 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol  $C_6H_5 \cdot C \equiv N \cdot N : C(C_6H_5) > N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3813) (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 145). Aus N-Phenyl-

benzimidchlorid (Bd. XII, S. 272) und Phenylhydrazin in Ligroin entstehen die beiden strukturi-someren Verbindungen  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} N \cdot C_6H_5 \\ \diagup \\ N(C_6H_5) \cdot NH_2 \end{array}$  (S. 251) und  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} N \cdot C_6H_5 \\ \diagup \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  (S. 256) (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2372; vgl. WHEELER, JOHNSON, *Am.* **31**, 581, 583; BUSCH, RUPPEN-THAL, *B.* **43** [1910], 3004). Die letztere Verbindung entsteht auch bei der Einw. von salzsaurem N-Phenyl-benzamidin (Bd. XII, S. 264) auf Phenylhydrazin oder von N-Phenyl-benzamidin auf salzsaures Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 121). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylhydrazin und Benzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 301) auf 100–140° entsteht  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (MINUNNI, *G.* **20**, 660, 661). Dieselbe Verbindung entsteht aus 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303) bei 70–80° (MIN., ORTOLEVA, *G.* **23** II, 240). Beim

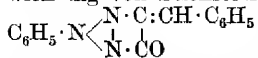
Kochen von Phenylhydrazin mit Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) in 10%iger Essigsäure entstehen Formazylbenzol und  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (BAMBERGER, *B.* **27**, 162). Kocht man Phenylhydrazin mit Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzal]-hydrazin („Dibenzhydrazidchlorid“) (Bd. IX, S. 330) in absol. Alkohol, so erhält man 1.3.6-Triphenyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid-(1.2)

$C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown N \\ \diagup N \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4026) und das damit isomere 4-Anilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol  $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} (NH \cdot C_6H_5) \begin{smallmatrix} \diagdown N \\ \diagup N \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3813) (STOLLÉ, THOMÁ, *J. pr.* [2] **73**, 297; vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416).

2-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 370) wird durch Erhitzen mit 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Xylol im Autoklaven auf 180° zu Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 310) reduziert (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 448). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. reines, farbloses Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 402) 2 Stdn. im Wasserbade, so erhält man 2-Nitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 2080); wendet man bei dieser Reaktion käufliches Phenylhydrazin an, so entsteht die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3902) (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 186, 190). Bei



mehrstündigem Erwärmen von 3–4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 403) im Wasserbade bilden sich 4-Nitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 2080) und 2-Phenyl-5-nitro-indazon (Formel II) (Syst. No. 3567) (RUPPE, *B.* **30**, 1099). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Phenylelessigsäure (Bd. IX, S. 431) auf 120–140° (BÜLOW, *A.* **236**, 195, 196) oder mit Phenylacetamid (Bd. IX, S. 437) auf 120–130° (PURGOTTI, *G.* **20**, 175) entsteht  $\beta$ -Phenacetyl-phenylhydrazin (S. 262). Bei 2-tägigem Stehen der absolut-alkoholischen Lösung von salzsaurem Phenacetiminoäthyläther mit Phenylhydrazin entstehen Phenylelessigsäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon]  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (S. 262) und N,N'-Diphenyl-C-benzyl-formazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (VOSWINCKEL, *B.* **36**, 2485). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf salzsauren Phenacetiminoäthyläther in verd. Essigsäure bildet sich Phenylelessigsäure-äthylester-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (S. 262) (HENLE, *B.* **38**, 1368). Zimtsäure (Bd. IX, S. 573) gibt mit Phenylhydrazin bei 190° (KNORR, *B.* **19**, 1108) oder beim 4-stdg. Kochen in verd. Essigsäure (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 2735)  $\beta$ -Cinnamoyl-phenylhydrazin (S. 263). Diese Verbindung entsteht auch beim Lösen von Zimtsäureanhydrid (Bd. IX, S. 586) in warmem Phenylhydrazin (WEDEKIND, *B.* **34**, 2075; vgl. auch AUTENRIETH, *B.* **34**, 186). Beim Digerieren von 8 g Phenylhydrazin mit 5 g  $\alpha$ -Brom-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 600) entsteht unter Entwicklung von Stickstoff, Ammoniak, CO<sub>2</sub> und Benzol die Verbindung



(Syst. No. 3877) (RUHEMANN, *Soc.* **61**, 280). Phenylhydrazin kondensiert sich mit Phenylpropioisäure (Bd. IX, S. 633) zu 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 784).

Beispiele für die Einwirkung von Polycarbonsäuren und ihren Derivaten. Beim Neutralisieren von Oxalsäure (Bd. II, S. 502) mit Phenylhydrazin in äther. Lösung entsteht oxalsaures Phenylhydrazin  $2C_6H_5 \cdot N_2 + C_2H_2O_4$  (S. 109) (E. FISCHER, *A.* **190**, 85). Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) reagiert mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung bei 0° unter Bildung des Natriumsalzes des Oxalsäure-mono-phenylhydrazids (S. 264) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 458 Anm.). Bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester auf Phenylhydrazin in Alkohol erhält man Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid (S. 264) (BÜLOW, *A.* **236**, 197; THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 167 Anm.). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 110°, so entsteht Oxalsäure-bis-phenylhydrazid (S. 267) (E. FL., *A.* **190**, 131). Diese Verbindung entsteht auch beim Kochen von Oxalsäure-diphenylester (Bd. VI, S. 155) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **39**, 3979). Halbortho-oxalsäure-dimethylester-dichlorid (Bd. II, S. 542) liefert in kalter ätherischer Lösung bei der Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin Oxalsäure-dimethylester-mono-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (S. 269) (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 14; LANDER, *Soc.* **85**, 987). Cyanformanilid (Bd. XII, S. 285) wird durch Phenylhydrazin in 1.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 288) übergeführt (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **38**, 2982). Dicyan (Bd. II, S. 549) bildet mit Phenylhydrazin in wäßr. Suspension  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon (Dicyanphenylhydrazin)  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CN$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot CN$  (S. 266) (E. FL., *A.* **190**, 139; vgl. BLADIN, *B.* **18**, 1546; BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2391), in alkoholischer (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 531) oder benzolischer (RINMAN, *B.* **30**,

1194) Lösung Oxalsäure-bis-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] (Cyanphenylhydrazin) [ $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH) =$ ]  $_2$  bzw. [ $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) =$ ]  $_2$  (S. 268). Beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-phenylamidin („Cyananilin“) (Bd. XII, S. 285) mit überschüssigem Phenylhydrazin erhält man Oxalimidisäure-bis-phenylhydrazid bzw. Oxamid-bis-phenylhydrazon (S. 268) (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 532). Erhitzt man Phenylhydrazin mit Cyananilin in Chloroform, so resultiert eine Verbindung  $C_{21}H_{25}N_3Cl_3$  (S. 117) (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 533). Beim Kochen von Oxalsäure-amid-hydroxylamid (Bd. II, S. 554) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht Oxalsäure-amid-phenylhydrazid (S. 264) (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1566). Beim Kochen von Oxalsäurediamidoxim (Bd. II, S. 557) mit überschüssigem Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure bildet sich Oxalsäure-bis-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] (BAM., DE GR., *B.* **26**, 2397). Thiooxamidisäurenitril (Flaveanwasserstoff) (Bd. II, S. 564) liefert in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff neben Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff)  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon (BAM., DE GR., *B.* **26**, 2395). Beim Erhitzen der alkoh. Suspension von Dithiooxamid mit Phenylhydrazin entstehen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Oxalsäure-thioamid-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] (S. 269) und Oxalsäure-bis-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] (BAM., DE GR., *B.* **26**, 2396). Beim Erhitzen von 1 Tl. Malonsäure (Bd. II, S. 566) mit 3 Tln. Phenylhydrazin in verd. Essigsäure entsteht das Phenylhydrazinsalz des Malonsäure-mono-phenylhydrazids  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H + C_6H_5N_2$  (S. 271) (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 2734). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) auf 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumäthylat bei 110–120° entsteht 1-Phenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3587)

(CONRAD, ZART, *B.* **39**, 2283). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 200–220°, so bildet sich Malonsäure-bis-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid] (S. 272) (FREUND, GOLDSMITH, *B.* **21**, 1241). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Malonsäure-äthylester-chlorid (Bd. II, S. 582) auf 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther erhält man Malonsäure-äthylester-phenylhydrazid (S. 272) (MICHAELIS, BURMEISTER, *B.* **25**, 1504). Beim Eintropfen von 2 g Malonylchlorid (Bd. II, S. 582) in die äther. Lösung von 4,6 g Phenylhydrazin (ASHER, *B.* **30**, 1024), beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäurediamid (Bd. II, S. 582) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 200° (FR., GO., *B.* **21**, 1241), oder beim Kochen von Malondihydroxamsäure (Bd. II, S. 591) mit einer alkoh. Lösung von Phenylhydrazin (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1573) entsteht Malonsäure-bis-phenylhydrazid. Erhitzt man Cyanessigeste (Bd. II, S. 585) mit Phenylhydrazin in Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung auf 120–130°, so bildet sich 1-Phenyl-3-oxo-5-imino-pyrazolidin (Syst. No. 3587) (CON., Z., *B.* **39**, 2287). Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Chlormalonsäure-diäthylester (Bd. II, S. 593) mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin erhält man Malonsäure-äthylester-phenylhydrazid (BU., MR., *B.* **24**, 1800; MR., BU., *B.* **25**, 1502); löst man das Reaktionsprodukt in Natronlauge, so bildet sich 1-Phenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin (Syst. No. 3587) (MR., BU., *B.* **25**, 1506; MR., RÖHMER, *B.* **31**, 3007). Beim Kochen der alkoh. Lösung von Dibrommalonsäure-diamid (Bd. II, S. 595) mit äquimolekularer Menge Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon des Mesoxalsäurediamids  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$  (Syst. No. 2050) (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1004). Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601) liefert bei 3–4 stdg. Erhitzen mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure Bernsteinsäure-bis-phenylhydrazid (S. 273) (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 2734). Mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) gibt Phenylhydrazin beim Stehen in alkoh. Lösung Bernsteinsäure-mono-phenylhydrazid (S. 272) (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 339). Beim Erhitzen der Komponenten für sich auf 150–160° entsteht  $\beta\beta$ -Succinyl-phenylhydrazin

$H_2C \cdot CO \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3201) (HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 293). Bernsteinsäure-äthylester-chlorid (Bd. II, S. 613) gibt bei der Einw. auf 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther Bernsteinsäure-äthylester-phenylhydrazid (S. 272) (MICHAELIS, HERMENS, *B.* **25**, 2749). Mischt man 1 Mol.-Gew. Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in äther. Lösung, so entsteht Bernsteinsäure-bis-phenylhydrazid (S. 273) (FREUND, GOLDSMITH, *B.* **21**, 2462). Aus Succinylchlorid und Natriumphenylhydrazin in siedendem Benzol bildet sich  $\alpha\beta$ -Succinyl-phenylhydrazin  $H_2C \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3587)

$H_2C \cdot CO \cdot NH$  (MICHAELIS, HERMENS, *B.* **25**, 2751). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Succinylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin in siedendem Benzol (MR., HE., *B.* **26**, 675). Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) in alkoh. Lösung entsteht Äpfelsäure-bis-phenylhydrazid (S. 329) (LUTZ, *C.* **1900** II, 1012). Beim Stehenlassen von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Thiobernsteinsäureanhydrid  $C_4H_4O_3S$  (Syst. No. 2475) in kalter wässriger oder alkoholischer Lösung erhält man Monothiobernsteinsäure-mono-phenylhydrazid (S. 273); beim Eingießen der

warmen wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiobernsteinsäureanhydrid in die warme wäßrige Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin erhält man das Monophenylhydrazon des

Bernsteinsäureanhydrids  $C_2H_4 \begin{matrix} \nearrow C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow O \\ \text{CO} \end{matrix}$  (Syst. No. 2475) (AUGER, *A. ch.* [6] 22,

337). Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiobernsteinsäureanhydrid in 90%iger Essigsäure entsteht Bernsteinsäure-bis-phenylhydrazid (S. 273) (ZANETTI, *G.* 19, 117). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Citradibrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 642) in wäßr. Lösung mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd als Hauptprodukt 1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3562) neben geringen Mengen 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588), sowie  $\beta$ -Brom-methacrylsäure (Bd. II, S. 423) (FICHTER, ENZENAUER, UELLENBERG, *B.* 33, 494; vgl. STOLZ, *B.* 38, 3274; FICH., *J. pr.* [2] 74, 304). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung von Itadibrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 643) mit Phenylhydrazin entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd das Phenylhydrazon des Succinaldehydsäure-phenylhydrazids  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \nearrow NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow \end{matrix}$  (S. 345) (FICHTER, GÜGGENHEIM, *J. pr.* [2] 76, 548). Das Anhydrid der  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) reagiert mit 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther oder Benzol unter Bildung von 1-Phenyl-3.6-dioxo-4.5-dimethyl-pyridazin-tetrahydrid-(1.2.3.6)

$C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \nearrow NH \text{---} CO \\ \searrow CO \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \text{---} C \cdot CH_3$  (Syst. No. 3588) (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 42, 74). — Maleinsäure (Bd. II, S. 748) reagiert mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 110—125° unter Bildung von 1-Phenyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696), mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei ca. 140° unter Bildung von 1-Phenyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3)-phenylhydrazid (Syst. No. 3696) (DUDEN, *B.* 26, 117, 119, 121; vgl. FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 309). Dieselben Verbindungen entstehen auch, wenn man statt Maleinsäure Fumarsäure verwendet (DU., *B.* 26, 117, 121). Beim Erhitzen von Maleinsäure mit Phenyl-

hydrazin in Eisessig entsteht  $\beta,\beta$ -Maleinoyl-phenylhydrazin  $\begin{matrix} HC \cdot CO \\ HC \cdot CO \end{matrix} \rangle N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No.

3202) (DUDEN, *B.* 26, 118, 121). Dieselbe Verbindung bildet sich beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und Phenylhydrazin auf 140—150° (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 296). Beim Erwärmen von Chlorfumarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 745) mit Phenylhydrazin im Wasserbade bildet sich die Verbindung

$C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \nearrow CO \cdot CH \text{---} HC \cdot CO \\ \searrow N = C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} \text{---} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C = N \rangle N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4173) (RUHEMANN, *Soc.* 69, 1396). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Citraconsäure (Bd. II, S. 768) mit 1 Mol.-Gew. Phenyl-

hydrazin in wäßr. Lösung entsteht  $\beta,\beta$ -Citraconoyl-phenylhydrazin  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CO \\ HC \cdot CO \end{matrix} \rangle N \cdot NH \cdot C_6H_5$

(Syst. No. 3202) (MICHAEL, *Am.* 9, 201; FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 307). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Citraconsäure mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in wäßr. Lösung, so entsteht das Phenylhydrazid der 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696) (FICH., *J. pr.* [2] 74, 307). Aus 1 Mol.-Gew. Pyrocinchonsäureanhydrid (Dimethylmaleinsäureanhydrid; Syst. No. 2476) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in kaltem Benzol entsteht zunächst das Phenylhydrazinsalz des Dimethylmaleinsäure-mono-phenylhydrazids (S. 274), das beim Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol in 1-Phenyl-3.6-dioxo-4.5-dimethyl-pyridazin-tetrahydrid-(1.2.3.6) (Syst. No. 3588) übergeht (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 42, 67). Acetylendicarbonsäure (Bd. II, S. 801) reagiert mit gleichen Gewichtsteilen Phenylhydrazin in Wasser oder Eisessig unter Bildung von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696) (LEIGHTON, *Am.* 20, 679). Acetylendicarbonsäuredimethylester (Bd. II, S. 803) gibt in äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des Oxaleissäuredimethylesters  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (Syst. No. 2050) (BUCHNER, *B.* 22, 2930). — Bei längerem Kochen von Phthalsäure (Bd. IX, S. 791) mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung entstehen  $\alpha,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin

$C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CO \cdot NH \\ \searrow CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  (Syst. No. 3591) und als Hauptprodukt  $\beta,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin

$C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CO \\ \searrow CO \end{matrix} \rangle N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3219) (HENRIQUES, *B.* 21, 1618). Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) liefert in äther. Lösung mit Phenylhydrazin unter Kühlung  $\beta,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (PICKEL, *A.* 232, 233). Aus äquimolekularen Mengen Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) und Phenylhydrazin erhält man bei mehrstündigem Erhitzen mit Benzol auf dem Wasserbad (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 267), besser beim Vermischen ihrer Lösungen in Chloroform (DUNLAP, *Am. Soc.* 27, 1105) Phthalsäure-mono-phenylhydrazid (S. 274). Da dieses in der Hitze in je nach der Temperatur wechselnden Verhältnissen (DU.)  $\beta,\beta$ -Phthalyl-phenyl-



hydrazin (N-Anilino-phthalimid)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3219) und  $\alpha$ - $\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin liefert, so werden diese auch direkt beim Erhitzen der Komponenten erhalten (PELLIZZARI, *G.* 16, 204; 17, 278, 284; *B.* 20 Ref., 512). Bei mehrstündigem Erhitzen der Komponenten in Alkohol entsteht  $\beta$ - $\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 269). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 150—170° entsteht zunächst Phthalsäure-mono-phenylhydrazid, dann  $\beta$ - $\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin, schließlich Phthalsäure-bis-phenylhydrazid (S. 275); bei 3-stdg. Erhitzen der Komponenten auf 150—160° im Druckrohr entsteht jedoch  $\alpha$ - $\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 282, 285). Benzalmalonsäure (Bd. IX, S. 891) gibt beim Mischen mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol Benzalphenylhydrazin (GOLDSTEIN, *B.* 28, 1454). Benzalmalonsäure-diäthylester verbindet sich mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur zu  $\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-benzylmalonsäurediäthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (Syst. No. 2080) (BLANK, *B.* 28, 147; Go., *B.* 28, 1451); erwärmt man Benzalmalonsäurediäthylester mit Phenylhydrazin in Alkohol, so entstehen Benzal-phenylhydrazin und Malonester (WISLICENUS, *A.* 279, 25).

Tricarballysäure (Bd. II, S. 815) liefert in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur tricarballysäures Phenylhydrazin  $2C_6H_5N_2 + C_6H_8O_6$  (S. 109), mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade die Verbindung  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \cdot CO \begin{smallmatrix} H_3C \cdot CO \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3367) (MANUELLI,

DE RIGHT, *G.* 29 II, 152, 155). Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 875) gibt mit Phenylhydrazin Äthantetracarbonsäure-tetrakis-phenylhydrazid (S. 276) (BRISCHOFF, *B.* 29, 1290; vgl. RUHEMANN, *B.* 26, 2357).  $\alpha$ - $\gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 876) reagiert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin im Wasserbade unter Entwicklung von Ammoniak, Stickstoff und Benzol und Bildung von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) und Malonester (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* 61, 793).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-carbonsäuren und ihren Derivaten. Phenylhydrazin absorbiert begierig Kohlendioxyd; sättigt man seine wäbr. Emulsion (E. FISCHER, *A.* 190, 123) oder seine ätherische oder benzolische Lösung (FREUNDLER, *Bl.* [3] 25, 859) mit Kohlendioxyd, so entsteht das Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2H + C_6H_8N_2$  (S. 286). Beim Erhitzen von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat Bd. VI, S. 158) auf 160—170° erhält man 1,5-Diphenyl-carbohydrazid (S. 292) (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* 129, 1256). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) auf eine nicht gekühlte ätherische Phenylhydrazinlösung entsteht eine leicht verschmierende Substanz in geringer Ausbeute, die aus viel Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 41—42° krystallisiert; durch Zutropfen von Chlorameisensäureester zur siedenden Lösung von Phenylhydrazin in viel Äther erhält man das salzsaure Salz des Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylesters  $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 276) (RUPE, LABHARDT, *B.* 32, 14 Anm.). Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester in die gut gekühlte ätherische Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bildet sich Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 286) (E. FISCHER, HELLER, *B.* 22, 1935; HEL., *A.* 263, 278; vgl. auch WIDMAN, *B.* 28, 1927). Man erhält diese Verbindung in besserer Ausbeute, neben etwas Phenylhydrazin- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure-diäthylester (S. 311), wenn man 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester in ein in Wasser gelöstes Gemisch von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und überschüssigem Pyridin eintröpfelt (BUSCH, HEINRICHS, *B.* 33, 458). Läßt man überschüssigen Chlorameisensäureester auf die wäbr. Lösung von Phenylhydrazin in Gegenwart von Pyridin einwirken, so bildet sich neben Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure-äthylester in überwiegender Menge Phenylhydrazin- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure-diäthylester (S. 311) (BUSCH, HEL., *B.* 33, 458). Tröpfelt man eine Lösung von Phosgen (Bd. III, S. 13) in Toluol unter Kühlung in die äther. Lösung von Phenylhydrazin, so erhält man 1,5-Diphenyl-carbohydrazid ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO$ ) (S. 292) (HELLER, *A.* 263, 277). Bei der Einw. von Phosgen auf Natriumphenylhydrazin in Benzol erhielten PERATONER, SIRINGO (*G.* 22 II, 101) die Verbindung  $C_{14}H_{12}O_2N_4 = \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot NH \\ HN \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  oder  $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot NH \\ HN \cdot CO \cdot NH \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4131).

Beim Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin in einem Strome von Phosgen auf 220—250° wird Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) gebildet (SNAPE, *Soc.* 49, 259). Urethan (Bd. III, S. 22) liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung 1,5-Diphenyl-carbohydrazid und geringe Mengen 1-Phenyl-semicarbazid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 287) (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 551). Beim Erhitzen von Acetylurethan (Bd. III, S. 26) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäbr. Lösung entsteht 1-Phenyl-3-methyl-1,2,4-triazolon-(5) (Syst. No. 3872) (ANDREOCCI,

R. A. L. [4] 5 II, 116; G. 19, 449). Chloracetylurethan (Bd. III, S. 26) liefert beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol 1-Phenyl-3-phenylhydrazonomethyl-1.2.4-triazolon-(5) 
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} = \text{N} \rangle \text{HN} \cdot \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 (Syst. No. 3888) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.*

237, 348, 353). Bei der Einw. von Kaliumcyanat (Bd. III, S. 31) auf die neutralen Salze des Phenylhydrazins in wäbr. Lösung (E. FISCHER, A. 190, 113) oder auf Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (WIDMAN, B. 26, 2613 Anm.) entsteht 1-Phenyl-semicarbazid. Phenylhydrazin vereinigt sich mit Methylisocyanat (Bd. IV, S. 77) in Äther zu 4-Methyl-1-phenyl-semicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$  (S. 288) (DEGNER, v. PECHMANN, B. 30, 649). Phenylhydrazin liefert mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) ohne Lösungsmittel oder in Alkohol, Äther oder Benzol ausschließlich 1.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 288), in essigsaurer alkoholischer Lösung bei 0° daneben etwas 2.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 277) (KÜHN, B. 17, 2884; FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 2464; BUSCH, FREY, B. 36, 1369; BU., B. 42, 4599, 4602). Aus Acetylisocyanat (Bd. III, S. 36) und Phenylhydrazin in Äther bildet sich Phenylhydrazin- $\alpha$ . $\beta$ (?)-dicarbonsäure-bis-acetylamid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (?) (S. 312) (BILLETER, B. 36, 3217). Phenylhydrazin liefert mit Bromcyan (Bd. III, S. 39) oder Chloreyan (Bd. III, S. 38) in Äther unter Kühlung  $\beta$ -Cyan-phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$  (S. 290) (PELLIZZARI, TIVOLI, G. 22 I, 226; PE., G. 37 I, 619, 620). In Wasser, Alkohol oder Benzol entsteht dagegen als Hauptprodukt  $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CN}$  (S. 277), während das daneben gebildete  $\beta$ -Cyan-phenylhydrazin nicht isoliert werden kann, sondern zum Teil zu 1-Phenyl-semicarbazid hydrolysiert wird, zum Teil mit dem gebildeten bromwasserstoffsauren Phenylhydrazin weiter reagiert unter Bildung von N,N'-Dianilino-guanidin-hydrobromid  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH})_2\text{C} : \text{NH} + \text{HBr}$  (S. 293), zum Teil zu dem Hydrobromid des Anilino-phenyl-guanazols

$$\text{HN} \cdot \text{C}(\text{NH}) \rangle \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 (Syst. No. 3888) polymerisiert wird (PE., G. 37 I, 617; 41 I,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \rangle \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3888) polymerisiert wird (PE., G. 37 I, 617; 41 I,

54). Bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen Harnstoff (Bd. III, S. 42) und Phenylhydrazin entsteht unter Entwicklung von Ammoniak 1-Phenyl-semicarbazid (PE., G. 16, 202). Beim Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht 1.5-Diphenyl-carbohydrazid (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 551). Beim Erwärmen von Harnstoff-lösungen mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure entsteht je nach den Versuchsbedingungen 1-Phenyl-semicarbazid oder — ohne Mitwirkung des Harnstoffs —  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (JAFFÉ, H. 22, 536; MILRATH, M. 29, 337, 349; H. 56, 132). 1-Phenyl-semicarbazid entsteht auch beim Erhitzen gleicher Teile von salzsaurem Phenylhydrazin und Harnstoff auf 150–160° (PINNER, B. 20, 2359). Erhitzt man 2 Tle. Harnstoff mit 1 Tl.

salzsaurem Phenylhydrazin auf 160°, so entsteht 1-Phenyl-urazol 
$$\text{OC} \cdot \text{NH} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 (Syst. No.

3888) (PR., B. 20, 2360). Beim Erhitzen von Phenylharnstoff (Bd. XII, S. 346) mit Phenylhydrazin entsteht unter Entwicklung von Ammoniak 1.4-Diphenyl-semicarbazid (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 552). Chloracetylharnstoff (Bd. III, S. 62) gibt beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-acetyl-harnstoff  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  (S. 317) und 1-Phenyl-3-phenylhydrazonomethyl-1.2.4-triazolon-(5) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* 237, 347, 348, 353). Beim Erhitzen von Biuret (Bd. III, S. 70) mit etwas über 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (SKINNER, RUHEMANN, B. 20, 3372; *Soc.* 53, 554) oder beim Kochen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Biuret in Amylalkohol (PINNER, B. 21, 1220) entsteht 1-Phenyl-urazol (Syst. No. 3888). O-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isoharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Bd. XII, S. 367) reagiert mit Phenylhydrazin bei 120–130° unter Bildung von 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-anil (3-Anilino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol; Syst. No. 3876) (JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 365). Cyanamid (Bd. III, S. 74) gibt beim Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol die Hydrochloride des Anilino-guanidins  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$  (S. 290) und des N-Amino-N-phenyl-guanidins  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$  (S. 277) (PELLIZZARI, G. 21 I, 333; 26 II, 179, 181). Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) gibt mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in siedendem Benzol N'-Anilino-N,N'-diphenyl-guanidin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 290) (SCHALL, *J. pr.* [2] 64, 272 Anm.; BUSCH, B. 38, 858; vgl. WESSEL, B. 21, 2272; W. MARCKWALD, WOLFF, B. 25, 3116; SCH., *J. pr.* [2] 64, 268; BU., ULMER, B. 35, 1718). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Carbodiphenylimid mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf ca. 190°, so bildet

sich Tetraphenylguanazol 
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \langle \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{NH}$$
 (Syst. No. 3888) (SCH., *J. pr.*

[2] 64, 268; vgl. SCH., B. 26, 1182; BU., ULMER, B. 35, 1718). Anilino-guanidin entsteht auch beim Erhitzen von kohlen-saurem Guanidin (Bd. III, S. 82) mit salzsaurem Phenylhydrazin auf 180° (PE., G. 21 I, 335). Beim Zusammenschmelzen von N,N'-Diphenyl-guanidin (Bd. XII, S. 369) mit Phenylhydrazin entsteht Tetraphenylguanazol (SCHALL, B. 26, 1181;

vgl. *J. pr.* [2] **64**, 269). Salzsaures Dicyandiamidin (Bd. III, S. 89) liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin auf 180—220° 1-Phenyl-urazol-imid

$$\begin{array}{c} \text{HN}:\text{C}:\text{NH} \\ \text{HN}:\text{C}:\text{O} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$

(Syst. No. 3888) (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 493). Beim Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) auf 150—180° entsteht Phenylguanazol

$\text{HN}:\text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3888) (PE., *G.* **21** II, 146). Diese Verbindung entsteht

auch aus Biguanid (Bd. III, S. 93) mit Phenylhydrazin bei 150—160° (PE., *G.* **21** II, 151). — Beim Einleiten von Kohlenoxysulfid (Bd. III, S. 131) in die äther. Lösung von Phenylhydrazin unter Kühlung bildet sich das Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure (S. 293) (HELLER, *A.* **263**, 269). Läßt man Thiophosgen (Bd. III, S. 134) auf 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther einwirken, so entsteht 1,5-Diphenyl-thiocarbonylhydrazid ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ )CS (S. 299) (HEL., *A.* **263**, 278). N-Benzoyl-mono-thiocarbaminsäure-O-methylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (Bd. IX, S. 218) liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  3-Methoxy-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol (Syst. No. 3833) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 212). N-Benzoyl-monothiocarbaminsäure-S-methylester (Bd. IX, S. 218) gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in wenig Alkohol unter Entwicklung von Methylmercaptan 1,5-Diphenyl-1,2,4-triazolon-(3) (3-Oxy-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol) (Syst. No. 3876) (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 262). Monothiokohlenensäure-O-S-diäthylester-benzoylimid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}:\text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Bd. IX, S. 223) liefert mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol unter Entwicklung von Mercaptan O-Äthyl-1-phenyl-4-benzoyl-isosemicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5):\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 289), bei 140° 3-Äthoxy-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol (Syst. No. 3833) (WH., BEA., *Am.* **27**, 268). Beim Erhitzen von N-Carbäthoxy-monothiocarbaminsäure-O-äthylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Bd. III, S. 139) mit Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-3-äthoxy-1,2,4-triazolon-(5) (Syst. No. 3891) (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 377). Rhodanwasserstoffsäures Phenylhydrazin (schwer lösliche Blättchen, erhalten durch Schütteln von Phenylhydrazin mit einer wäßr. Lösung von Rhodanwasserstoffsäure) wandelt sich bei 160—170° in das isomere 1-Phenyl-thiosemicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  (S. 294) um (E. FISCHER, BESTHORN, *A.* **212**, 324). 1-Phenyl-thiosemicarbazid entsteht auch beim Erhitzen von Rhodanammonium mit salzsaurem Phenylhydrazin in absol. Alkohol (E. FR., BEST., *A.* **212**, 325). Mit Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **57**, 261; W. MARCKWALD, *B.* **25**, 3107; vgl. BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2331). Aus äquimolekularen Mengen Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) und Phenylhydrazin in Benzol (DIXON, *Soc.* **57**, 263) oder ohne Lösungsmittel im Wasserbade (AVENARIUS, *B.* **24**, 268) erhält man 4-Allyl-1-phenyl-thiosemicarbazid (S. 295). Mit Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) entsteht bei niedriger Temperatur in Alkohol 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 278) (W. MA., *B.* **25**, 3106; vgl. BR., HOLZMANN, *B.* **34**, 320). Wird nicht gekühlt, so erhält man überwiegend 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 295) (BR., *B.* **42**, 4600; vgl. E. FISCHER, *A.* **190**, 122). In ameisensaurer oder essigsaurer alkoholischer Lösung entsteht dagegen mit Phenylsenföl selbst bei höherer Temperatur (50°) vorwiegend 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid, während sich in absol. Äther oder Benzol selbst bei 0° überwiegend 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid bildet (BR., *B.* **42**, 4599, 4600, 4601). Bei der Einw. von Acetylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) auf Phenylhydrazin in Benzol entsteht 1-Phenyl-4-acetyl-thiosemicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (S. 297) (DIXON, *Soc.* **55**, 303). Benzoylthiocarbimid (Bd. IX, S. 222) gibt mit Phenylhydrazin in Äther 1-Phenyl-4-benzoyl-thiosemicarbazid (S. 297), 1,5-Diphenyl-1,2,4-triazolthion-(3) (Syst. No. 3876) und 1,3-Diphenyl-1,2,4-triazolthion-(5) (Syst. No. 3876) (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 359, 368; vgl. DR., *Soc.* **55**, 304). Beim Versetzen der Lösung von Carbäthoxythiocarbimid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}:\text{CS}$  (Bd. III, S. 174) in Benzol + Toluol mit alkoh. Phenylhydrazinlösung wird 1-Phenyl-4-carbäthoxy-thiosemicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 298) gebildet (DORAN, *Soc.* **69**, 333). Beim Erhitzen von Thioharnstoff (Bd. III, S. 180) mit Phenylhydrazin auf 170—180° entsteht 1-Phenyl-thiosemicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  (S. 294) (PELLIZZARI, *G.* **16**, 203). Beim Erhitzen von Phenylthioharnstoff (Bd. XII, S. 388) mit Phenylhydrazin entsteht neben Stickstoff, Ammoniak, Benzol und Anilin 1-Phenyl-thiosemicarbazid (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* **53**, 552). Thiocarbanilid (Bd. XII, S. 394) gibt mit Phenylhydrazin beim Erwärmen ohne Lösungsmittel oder in alkoholischer oder essigsaurer Lösung 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 295) (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 468; WA., STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 228). Läßt man Bleioxyd auf die alkoh. Lösung von Thiocarbanilid und Phenylhydrazin einwirken, so entsteht N'-Anilino-N,N'-diphenyl-guanidin (L. MARCKWALD, Dissertation [Berlin 1888], S. 39; vgl. W. MARCKWALD, WOLFF, *B.* **25**, 3116). S-Methyl-N-benzoyl-isothioharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_3):\text{NH}$  (Bd. IX, S. 219) reagiert mit Phenylhydrazin in siedendem Benzol unter Bildung von 1,5-Diphenyl-1,2,4-triazolon-(3)-imid

(3-Amino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol) (Syst. No. 3876) (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 76). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 197) auf Phenylhydrazin in Äther erfolgt unter Wärmeentwicklung Bildung von phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Phenylhydrazin (S. 300) (E. FL., *A.* **190**, 115). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von alkoh. Kali in der Kälte bildet sich phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaures

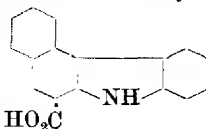
Kalium; beim Kochen der Reaktionslösung entsteht das Kaliumsalz  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \\ \text{SC} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \end{array} \text{SK}$  (Syst. No. 4560) (BUSCH, *B.* **27**, 2510; D. R. P. 81431; *Frdl.* **4**, 1325). Beim Erhitzen von Äthylxanthogensäure-äthylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Bd. III, S. 210) mit Phenylhydrazin entstehen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Äthylmercaptan der O-Äthylester der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 293) und das Monothio Kohlensäure-diäthylester-phenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 308) (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 61, 65, 68). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Thiuramdisulfid  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  (Bd. III, S. 219) bilden sich unter Entwicklung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff Schwefel, 1-Phenyl-thiosemicarbazid und 1.5-Diphenyl-thiocarbohydrazid (S. 299) (FROMM, *B.* **42**, 1956). Beim Stehen von N-Benzoyldithiocarbaminsäure-äthylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Bd. IX, S. 220) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht unter Entwicklung von Äthylmercaptan 1-Phenyl-4-benzoyl-thiosemicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 297) (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 264). N-Benzoyldithiocarbaminsäure-benzylester (Bd. IX, S. 220) gibt, mit Phenylhydrazin erwärmt, 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) (Syst. No. 3876) (WH., BEA., *Am.* **27**, 263). Dithio Kohlensäure-dimethylester-benzoylimid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_3)_2$  (Bd. IX, S. 224) reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von 3-Methylmercapto-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3833) (WH., BEA., *Am.* **27**, 265). Dithio Kohlensäure-dibenzylester-cyanimid ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2\text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$  (Bd. VI, S. 462) reagiert mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von Benzylmercaptan und Bildung von 1-Phenyl-3-benzylmercapto-1.2.4-triazol-(5)-imid (1-Phenyl-5-amino-3-benzylmercapto-1.2.4-triazol) (Syst. No. 3891) (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* **355**, 205).

Glykolsäure (Bd. III, S. 228) verbindet sich beim Mischen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung zu glykolsaurem Phenylhydrazin (S. 109) (NEF, *A.* **357**, 223); beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von Glykolsäure mit Phenylhydrazin entsteht Glykolsäure-phenylhydrazid (S. 321) (P. MAYER, *H.* **38**, 140). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf die eiskalte ätherische Lösung von Rhodanessigsäure (Bd. III, S. 250) und Umkrystallisieren der ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol erhält man Carbaminylthioglykolsäure-phenylhydrazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  (S. 322) (HARRIES, KLAMT, *B.* **33**, 1154; vgl. FREIBICH, FÖRSTER, *A.* **371** [1910], 229, 241). Kocht man Rhodanessigsäureäthylester (Bd. III, S. 256) mit Phenylhydrazin in absol. Alkohol, so entsteht N-Anilino-pseudothiohydantoin  $\text{S} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}(\text{NH}) \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 4298) (HA., KL., *B.* **33**, 1156; vgl.

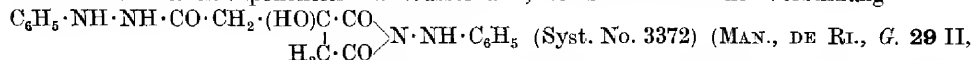
FR., FÖ., *A.* **371** [1910], 232, 245). Milchsäure (Bd. III, S. 268) gibt mit Phenylhydrazin in der Kälte milchsäures Phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$  (S. 109) (DE VRIES, *B.* **27**, 1522), bei 135–140° Milchsäure-phenylhydrazid (S. 323) (DE V., *B.* **28**, 2611). Beim Kochen von Milchsäureäthylester (Bd. III, S. 280) mit Phenylhydrazin bildet sich  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-propionsäure-äthylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 322) (REISSERT, KAYSER, *B.* **22**, 2925). Digeriert man Milchsäurenitril (Bd. III, S. 284) mit Phenylhydrazin im Wasserbad, so entsteht  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-propionitril  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$  (S. 323) (REL., *B.* **17**, 1453; **25**, 2701).  $\beta$ -Chlor-milchsäure-äthylester (Bd. III, S. 286) kondensiert sich mit Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 100°, zuletzt auf 125–130° zu 1-Phenyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3559) (PELEGER, KRAUTH, D. R. P. 71253; *Frdl.* **3**, 946; vgl. STOLZ, *B.* **27**, 407; HARRIES, LOTH, *B.* **29**, 514). Läßt man mit Natriumcarbonatlösung neutralisierte  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor-milchsäure (Bd. III, S. 286) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin stehen, so bildet sich Glyoxalosazon (S. 154) (PINNER, *B.* **17**, 2001). Phenylhydrazin liefert beim Erhitzen mit  $\beta$ -Alkyloxy- $\beta$ -alkyl-acrylsäureestern  $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OR}') \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  1-Phenyl-5-alkyl-pyrazolon-(3); so z. B. erhält man mit  $\beta$ -Äthoxy- $\beta$ -n-amy-l-acrylsäure-äthylester (Bd. III, S. 382) bei 200–210° 1-Phenyl-5-n-amy-l-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3564) (MOUREU, LAZENEC, *C. r.* **142**, 1535; *Bl.* [3] **35**, 853). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf  $\beta$ -Butyryloxy-crotonsäure-methylester (Bd. III, S. 372) bilden sich Buttersäure-phenylhydrazid, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) und geringe Mengen

der Verbindung  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array} \right]_2$  (Syst. No. 4138) (BOUVEAULT, BONGERT, *C. r.* **132**, 974; *Bl.* [3] **27**, 1052). — Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (Bd. X, S. 124) liefert mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung 4.6-Dinitro-2-cyan-hydrazobenzol (Syst. No. 2080) (BLANKSMA, *R.* **20**, 414). Bei 1-stdg. Erhitzen von Mandelsäure (Bd. X, S. 197) mit Phenylhydrazin entsteht Mandelsäure-phenylhydrazid (S. 327); erhitzt man 1 Tag lang auf 150°,

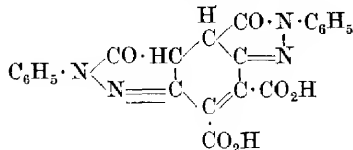
so bilden sich neben dieser Verbindung Mandelsäure-anilid (Bd. XII, S. 503), Benzol und Ammoniak (REISSERT, KAYSER, *B.* **22**, 2928; **23**, 3702). Mandelsäurenitril (Bd. X, S. 206) gibt mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Wasser Benzaldehyd-phenylhydrazon (REISSERT, *B.* **17**, 1451). Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) mit Phenylhydrazin auf 130–140° entsteht 3.4-Benzo-carbazol-carbonsäure-(1) nebenstehender Formel (Syst. No. 3266) (SCHÖPPE, *B.* **29**, 268). Beim Kochen von Phenylhydrazin mit einer alkal. Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) und Natriumdisulfit entsteht neben geringen Mengen 2-Amino-1-[2-amino-phenyl]-naphthalin (Bd. XIII, S. 270) und einer Benzocarbazol-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 3378) als Hauptprodukt ein aus Alkohol in Nadeln krystallisierendes Salz (Verbindung des 3.4-Benzo-carbazols mit Natriumdisulfit; vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209), das beim Erhitzen mit Salzsäure oder beim Behandeln mit Alkalien 3.4-Benzo-carbazol liefert (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **77**, 406, 408; BU., SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 414).



Beim Erwärmen von Äthoxymalonsäurediäthylester (Bd. III, S. 416) mit Phenylhydrazin im Wasserbade entsteht  $[\beta$ -Phenyl-hydrazino]-malonsäure-bis- $[\beta$ -phenyl-hydrazid] ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2066) (W. WISLICIENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 553). Beim Eintragen von Phenylhydrazin in Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 469) unter Kühlung entsteht Phenylhydrazinomethylen-malonsäure-diäthylester bzw. Phenylhydrazonomethyl-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 2050) (CLAISEN, HAASE, *B.* **28**, 36). Bei 1-stdg. Erhitzen von Gallussäure (Bd. X, S. 470) in 10%iger wäßriger Lösung mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50%iger Essigsäure entsteht Gallussäure-phenylhydrazid (S. 329) (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 2735). Einwirkung von Phenylhydrazin auf Gallussäure und auf Dibromgallussäure in methylalkoholischer Lösung: BRÉTRIX, *Bl.* [3] **15**, 783. Beim Zusammenbringen gleicher Teile von Weinsäure (Bd. III, S. 481) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung erhält man das Salz  $C_6H_5 \cdot N_2 + 2C_4H_6O_6$  (S. 109) (CAUSSE, *Bl.* [3] **15**, 661). Beim Erhitzen von Weinsäure mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 120–140° bildet sich Weinsäure-bis-phenylhydrazid (S. 331) (BÜLOW, *A.* **236**, 195). Dioxymaleinsäure (Bd. III, S. 540) liefert mit Phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer oder in essigsaurer Lösung das Bis-phenylhydrazinsalz der Dioxymaleinsäure (S. 109) (FENTON, *Soc.* **69**, 548), das beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin und Wasser (FEN., *Soc.* **79**, 100) oder mit Wasser allein (FEN., RYFFEL, *Soc.* **81**, 428) in das Mesoxalaldehydsäure-bis-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2049) übergeht. Glykonsäure (Bd. III, S. 542) gibt beim Erhitzen mit 1 Tl. Phenylhydrazin in verd. Essigsäure Glykonsäure-phenylhydrazid (S. 331) (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 2730). Aus 1 Mol.-Gew. Citronensäure (Bd. III, S. 556) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur citronensaures Phenylhydrazin (S. 109) (MANUELLI, DE RIGHI, *G.* **29** II, 159; DE VRIES, *B.* **28**, 2612); erhitzt man die beiden Komponenten im Wasserbade, so bildet sich die Verbindung



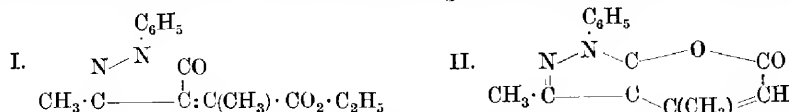
Beim Erhitzen von Schleimsäure (Bd. III, S. 581) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 140° (BÜLOW, *A.* **236**, 196) oder mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäßr. Lösung (MAQUENNE, *Bl.* [2] **48**, 721) entsteht Schleimsäure-bis-phenylhydrazid (S. 334). Versetzt man die wäßr. Lösung des Schleimsäure-monolactons  $C_6H_5O_7$  (Syst. No. 2626) mit Phenylhydrazin, so bildet sich Schleimsäure-monophenylhydrazid (E. FISCHER, *B.* **24**, 2143). Tetraoxyterephthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 585) wird durch Phenylhydrazin beim Kochen in alkoh. Lösung in das Phenylhydrazinsalz des 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonensäure-2.5-diäthylesters (S. 111) übergeführt (BÖNIGER, *B.* **22**, 1291). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung von Hydrochinontetracarbonsäure (Bd. X, S. 592) mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4173) (NEF, *A.* **258**, 277).



[Beispiele für die Einwirkung von Oxo-carbonsäuren, von Oxy-oxo-carbonsäuren und von ihren Derivaten. Phenylhydrazin reagiert mit Glyoxylsäure (Bd. III, S. 594) in wäßr. Lösung unter Bildung von Glyoxylsäure-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2048); die Reaktion vollzieht sich auch in schwach salzsaurer Lösung (E. FISCHER, *B.* **17**, 577; ELBERS, *A.* **227**, 353). Mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) verbindet sich Phenylhydrazin, sowohl in ätherischer oder wäßriger Lösung wie auch in Gegenwart von Essigsäure oder Salzsäure zu Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) (E. FISCHER, JORDAN, *B.* **16**, 2241, 2242; E. FI., *B.* **17**, 578). Brenztrauben-

säureäthylester (Bd. III, S. 616) liefert mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung zwei stereo-isomere Formen des Brenztraubensäure-äthylester-phenylhydrazons (S. 339) (SIMON, *C. r.* **131**, 683). Beim Versetzen der kalten ätherischen Lösung von Brenztraubensäure-anilid (Bd. XII, S. 516) mit Phenylhydrazin entsteht  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-propionsäure-anilid (S. 338) (NEF, *A.* **270**, 300); arbeitet man in heißer alkoholischer Lösung, so bildet sich das Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-anilids (S. 340) (NEF, *A.* **270**, 301). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Acetylcyanid (Bd. III, S. 620) in Äther entsteht unter Abspaltung von HCN  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (v. PECHMANN, WEISS, *B.* **21**, 2999 Anm.; FAVREL, *Bl.* [3] **27**, 195). Brenztraubenhydroximsäurechlorid ( $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -isonitroso-aceton) (Bd. III, S. 620) liefert in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des Brenztraubenhydroximsäurechlorids (S. 340) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 70). Dibrom-brenztraubensäure (Bd. III, S. 624) liefert mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung das Mesoxalaldehydsäure-bis-phenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 2049) (NASTVOGEL, *A.* **248**, 87). Aus Natriumformylessigester (Bd. III, S. 627) und salzsaurem Phenylhydrazin entsteht Formylessigsäureäthylester-phenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 343) (WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **318**, 34). Acetessigester (Bd. III, S. 632) liefert, in äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin unter Kühlung versetzt, das Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon (S. 343) NEF, *A.* **266**, 71; MICHAEL, *Am.* **14**, 519). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester nach Entfernung des zunächst abgeschiedenen Wassers im Wasserbade, so entsteht 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) (KNORR, *B.* **16**, 2597; D. R. P. 26429; *Frdd.* **1**, 208). Diese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten in starker Essigsäure (KN., *A.* **238**, 147). In Gegenwart von Mineralsäure bildet sich aus äquimolekularen Mengen Acetessigester und Phenylhydrazin neben 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) auch etwas 1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3506) (STOLZ, *B.* **28**, 632; Höchster Farbw., D. R. P. 72824; *Frdd.* **3**, 936; KN., *B.* **28**, 710; vgl. FREER, *J. pr.* [2] **45**, 415; **47**, 246; *Am.* **14**, 517). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Acetessigester mit etwa  $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Phenylhydrazin über der Flamme bis zum Erstarren der Masse, so erhält man Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} \\ \text{HO} \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 4138) (KN., *A.* **238**, 169; vgl. KN., *B.* **16**, 2599; **17**, 2044). Bringt man 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Acetessigester zusammen und erwärmt nach Entfernung des sich nach und nach ausscheidenden



Wassers auf dem Wasserbade, so entstehen die Verbindungen der Formeln I und II (Syst. No. 3696 und 4547) (STOLLÉ, *B.* **38**, 3023, 3856). Acetessigsäurenitril (Bd. III, S. 659) liefert in wäbr. Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin das Acetessigsäurenitril-phenylhydrazon (S. 344) (HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 237). Auch Diacetonitril (Bd. III, S. 660) gibt beim Schütteln mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 131; vgl. MOHR, *J. pr.* [2] **79**, 2, 14) oder beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und absol. Alkohol im Wasserbade (MOHR, *J. pr.* [2] **79**, 1, 2) Acetessigsäurenitril-phenylhydrazon. Beim Eintropfen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) in 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin [4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 3588) (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 191; vgl. BUCHKA, SPRAGUE, *B.* **22**, 2548, 2552). Läßt man in die äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester tropfen, so erhält man  $\beta$ -Benzolazo-crotonsäure-äthylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 2092) (BENDER, *B.* **20**, 2747).  $\beta$ -Formyl-propionsäure (Bd. III, S. 667) liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf  $150^\circ$  das Phenylhydrazon des  $\beta$ -Formyl-propionsäure-phenylhydrazids  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 345) (PERKIN, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 16). Aus  $\alpha$ -Formyl-propionsäure-äthylester (Bd. III, S. 669) und Phenylhydrazin in äther. Lösung, sowie in wäbr. Salzsäure bildet sich 1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3562) (MICHAEL, *B.* **38**, 2104, 2105; vgl. STOLZ, *B.* **38**, 3273). Beim Versetzen der essigsauren Lösung von Phenylhydrazin mit der wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) entsteht Lävulinsäure-phenylhydrazon (S. 345) (E. FISCHER, *A.* **236**, 146; Höchster Farbw., D. R. P. 37727; *Frdd.* **1**, 225); erhitzt man anhaltend Lävulinsäure mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im Wasserbade, so erhält man das Phenylhydrazon des Lävulinsäure-phenylhydrazids (S. 346) (VOLHARD, *A.* **267**, 107).  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 679) liefert mit Phenylhydrazin in Äther beim Stehen oder Erwärmen auf  $50$ — $60^\circ$   $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon (S. 346) (WALKER, *Am.* **16**, 434). Erhitzt man

$\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylester mit Phenylhydrazin auf 140°, so entsteht 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3563) (KNORR, BLANK, *B.* 17, 2050; KN., *A.* 238, 162). Bei der Kondensation der beiden Komponenten in mineralaurer Lösung entsteht 1-Phenyl-5-äthoxy-3,4-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3506) (STOLZ, *J. pr.* [2] 55, 159 Anm. 3). Aus  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-nitril (Bd. III, S. 680) und Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3563) (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 815; vgl. MICHAELIS, BRUST, *A.* 339, 135, 150; MOHR, *J. pr.* [2] 90 [1914], 227, 229). Beim Versetzen der kalten wäßr. Lösung von Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) mit Soda und einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin entsteht Mucobromsäure-phenylhydrazon (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* 34, 1012); erhitzt man die konzentrierte alkoholische Lösung der beiden Komponenten bis zum Sieden, so erhält man neben dieser Verbindung das 1-Phenyl-4,5-dibrom-6-oxo-pyridazindihydrid  $BrC \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3565) (BL., SIMONIS, *B.* 32, 534).  $\alpha$ -Äthyliden-acetessigsäure- $BrC \cdot CH : N$

äthylester (Bd. III, S. 736) gibt beim Mischen mit Phenylhydrazin unter Kühlung ein dickes Öl (wahrscheinlich das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Äthyliden-acetessigsäure-äthylesters), das beim Destillieren im Vakuum unter Wasserstoffentwicklung in 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) übergeht (KNORR, *B.* 20, 1101). — Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 601) reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von 1-Phenyl-

3,4-tetramethylen-pyrazolon-(5) 
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C \equiv N \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \end{array} > N \cdot C_6H_5$$
 (Syst. No. 3565) (DIECKMANN,

*A.* 317, 102). Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 603) gibt in wäßr. Lösung mit einer Lösung von Phenylhydrazin in verd. Essigsäure ein unbeständiges Öl, das beim Erwärmen mit konz. Salzsäure bis zum Sieden 1,2,3,4-Tetrahydro-carbazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3260) liefert (PERKIN, *Soc.* 85, 418, 428). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung von Hexahydrobenzoylessigsäureäthylester (Bd. X, S. 612) mit einer Lösung von Phenylhydrazin in verd. Essigsäure bildet sich 1-Phenyl-3-cyclohexyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3565) (WAHL, MEYER, *Bl.* [4] 3, 962). Erhitzt man Camphocarbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 644) mit Phenylhydrazin auf 100°, so entsteht Camphocarbonsäure-phenylhydrazid (S. 349) (BRÜHL, *B.* 24, 3394; 26, 291); erhitzt man Camphocarbonsäure-äthylester mit Phenylhydrazin auf 140° und behandelt nach Beendigung der Alkoholabspaltung das Produkt mit

Salzsäure bei 100°, so erhält man das Pyrazolonderivat  $C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup C \text{---} N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown C \cdot CO \cdot NH \end{array}$  (Syst. No.

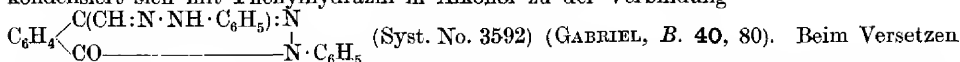
3566); durch Erhitzen von Camphocarbonsäure-äthylester mit Phenylhydrazin und Phosphor-trichlorid in Toluol auf 105—110° wird das isomere Pyrazolonderivat  $C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup C : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CH \text{---} CO \end{array}$

(Syst. No. 3566) gebildet (WAHL, *B.* 32, 1989, 1990). Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) liefert mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in verd. Salzsäure das Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (S. 349) (ELBERS, *A.* 227, 341). Phenylglyoxylsäure-methylamid (Bd. X, S. 659) verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther bei 0° zu  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-phenylelessigsäure-methylamid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$  (S. 349) (NEF, *A.* 280, 293). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzoylcyanid (Bd. X, S. 659) in Äther entsteht unter Entwicklung von HCN  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2999 Anm.). Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) reagiert mit Phenyl-

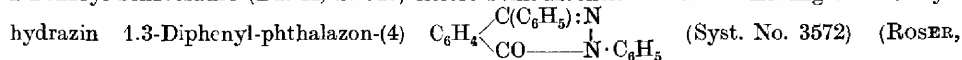
hydrazin in verd. Essigsäure unter Bildung von N-Phenyl-phthalazon  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH : N \\ \diagdown CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$

(Syst. No. 3568) (RACINE, *A.* 239, 86). Beim Mischen von Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) mit äquimolekularer Menge Phenylhydrazin entsteht 1,3-Diphenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (KNORR, KLOTZ, *B.* 20, 2546; Höchster Farb., D. R. P. 42726; *Frdl.* 1, 211). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung von Benzoylacetnitril (Bd. X, S. 680) mit einer Lösung von Phenylhydrazin in verd. Essigsäure bildet sich Benzoylacetnitril-phenylhydrazon (S. 352), das sich leicht in 1,3-Diphenyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3568) umlagert (SEIDEL, *J. pr.* [2] 58, 135; vgl. OBRÉGLA, *A.* 266, 328). Dieselben Produkte entstehen auch bei der Einw. von Benzoacetodinitril (Bd. X, S. 681) auf essigsäure Phenylhydrazinlösung (SEI., *J. pr.* [2] 58, 135; vgl. BURNS, *J. pr.* [2] 47, 132). Beim Erhitzen des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 687) mit äquimolekularer Menge Phenylhydrazin im Wasserbade entsteht 1,4-Diphenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (WISLICENUS, *B.* 20, 2932; 28, 767). Läßt man die äther. Lösung von Phenyl-formyl-essigsäure-äthylester und Phenylhydrazin in der Kälte verdunsten, so erhält man entweder Phenylformylelessigsäureäthylester-phenylhydrazon (Syst. No. 2048) oder 1,4-Diphenyl-pyrazolon-(5); arbeitet man in alkoh. Lösung, so bilden sich neben dem genannten Phenylhydrazon Phenylformylelessigsäure-phenylhydrazid (Syst. No. 2048) und eine geringe Menge einer in gelben Nadeln krystallisierenden, bei 155—156° schmelzenden

Verbindung (Wl., *B.* **28**, 773).  $\omega,\omega$ -Dibrom-acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 694) kondensiert sich mit Phenylhydrazin in Alkohol zu der Verbindung



der äther. Lösung von  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 696) mit Phenylhydrazin in geringem Überschuß entsteht  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazon (Syst. No. 2048) (KUCES, PAAL, *B.* **18**, 3326). Kocht man äquimolekulare Mengen  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure und Phenylhydrazin 6 Stdn. in alkoh. Lösung, so entsteht 6-Oxo-1.3-diphenyl-pyridazintetrahydrid (Syst. No. 3568) (FITTIG, *A.* **299**, 16; vgl. BIEDERMANN, *B.* **24**, 4081; PULVERMACHER, *B.* **26**, 462). Bei anhaltendem Erhitzen von 5 Tln.  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure mit 7 Tln. Phenylhydrazin im Wasserbade bildet sich das Phenylhydrazon des  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazids (Syst. No. 2048) (KUGEL, *A.* **299**, 51, 53). Erhitzt man 1 Tl.  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure mit 3 Tln. Phenylhydrazin und verd. Essigsäure 4—5 Stdn. im Wasserbade, so erhält man in geringer Ausbeute  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazid (Syst. No. 2048) (BLE., *B.* **24**, 4080). Beim Versetzen von 2 Tln.  $\alpha$ -Benzal-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 731) mit 1 Tl. Phenylhydrazin unter Kühlung entsteht 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3647); daneben bilden sich wechselnde Mengen Benzalphenylhydrazin (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 932; vgl. KN., DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm. 1).  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\gamma$ -benzoyl-crotonsäure (Bd. X, S. 737) gibt mit Phenylhydrazin in siedender essigsaurer Lösung 4.5-Dimethyl-1.3-diphenyl-pyrazolin-essigsäure-(5) (Syst. No. 3646) (BOSSI, *G.* **29** I, 3, 8). 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) liefert beim Kochen der alkoh. Lösung mit Phenyl-



Beim Erhitzen von Desylessigsäure (Bd. X, S. 764) mit überschüssigem Phenylhydrazin entstehen N-Anilino- $\alpha'$ - $\beta'$ -diphenyl- $\alpha$ -pyrrolon (Syst. No. 3188) und die Verbindung  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \text{-----} \text{CH} \end{array} \right]_2$  (Syst. No. 3609) (KLINGEMANN, *A.* **269**, 135). Beim Erhitzen von  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 787) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 150° erhält man N-Anilino- $\beta,\beta,\alpha'$ -triphenyl- $\alpha$ -pyrrolon (Syst. No. 3192) (JAPP, *KL., Soc.* **57**, 682).

Mesoxalaldehydsäure (Bd. III, S. 742) gibt in wäßr. Lösung mit essigsauerm oder salzsauerm Phenylhydrazin das Mesoxalaldehydsäure-bis-phenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} : \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 2049) (FENTON, RYFFEL, *Soc.* **81**, 427). Beim Versetzen der wäßr. Lösung von  $\alpha,\beta$ -Dioxo-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 744) mit einer essigsaurer Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in der Kälte entsteht  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 2049); läßt man auf den Ester 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in siedendem Alkohol einwirken, so erhält man 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **139**, 136; *Bl.* [3] **33**, 485; WAHL, *Bl.* [3] **33**, 494).  $\alpha$ -Oximino-acetessigester (Bd. III, S. 744) reagiert mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in verd. Essigsäure unter Bildung von  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 2049) und 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (WAHL, *Bl.* [3] **33**, 489; vgl. KNORR, *A.* **238**, 185; JOWITSCHITSCH, *B.* **28**, 2685). Acetonoxal-säure (Bd. III, S. 747) gibt mit salzsauerm Phenylhydrazin in wäßr. Lösung 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3643); daneben entstehen geringe Mengen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3643) (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 279, 288).  $\alpha$ -Formyl-acetessigsäure-äthylester (Oxymethylenacetessigester) (Bd. III, S. 749) bildet mit Phenylhydrazin in Äther unter Kühlung den  $\alpha$ -[Phenylhydrazono-methyl]-acetessigsäure-äthylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 2049); arbeitet man ohne Lösungsmittel und ohne Kühlung, so entsteht 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) (CLAISEN, *A.* **295**, 311). Mischt man Diacetessigsäureäthylester (Bd. III, S. 751) mit Phenylhydrazin unter Kühlung, erwärmt dann im Wasserbade und destilliert das Produkt unter vermindertem Druck, so erhält man 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) (KNORR, *B.* **20**, 1102).  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-propionsäure-äthylester (Bd. III, S. 754) gibt mit Phenylhydrazin in äther. Lösung glatt das  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-propionsäure-äthylester-bis-phenylhydrazon (Syst. No. 2049); läßt man nur 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. des Esters in alkoh. Lösung einwirken, so entsteht neben dem Bis-phenylhydrazon ein öliges Produkt, welches nach längerem Kochen mit alk. Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure eine Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$  (?) (Syst. No. 2476) liefert (KORSCHUN, *B.* **37**, 2184, 2192).

$\beta,\beta$ -Diacetyl-propionsäure-äthylester (Bd. III, S. 755) liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin im Wasserbade (GARNER, REDDICK, FINK,



*Am. Soc.* **31**, 668) oder in alkoholischer Lösung mit einer wäbr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (MARCH, *C. r.* **130**, 1194; *A. ch.* [7] **26**, 308) 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643).  $\alpha$ -Butyryl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 756) reagiert mit Phenylhydrazin in Äther unter vorwiegender Bildung von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und 1-Phenyl-3-propyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3564); in Abwesenheit eines Lösungsmittels entsteht bei Anwendung von 2—3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin

neben diesen Verbindungen in reichlicher Menge die Verbindung  $\left[ C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \nearrow N=C \cdot C_3H_7 \\ \searrow CO-CH- \end{array} \right]_2$  (Syst. No. 4138) (BONGERT, *C. r.* **132**, 973; BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1095). Campheryl-(3)-glyoxylsäure (Bd. X, S. 796) verbindet sich mit Phenylhydrazin in Chloroform, Alkohol, Äther oder Benzol bei gewöhnlicher Temperatur zu Phenylhydrazino-[campheryl-(3)]-glykolsäure  $C_8H_{14} \begin{array}{l} \nearrow CO \\ \searrow CH \end{array} \begin{array}{l} \nearrow NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow C(OH) \cdot CO_2H \end{array}$  (Syst. No. 2049); daneben entstehen geringe Mengen

des Pyrazolderivates  $C_8H_{14} \begin{array}{l} \nearrow C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \\ \searrow C- \end{array} \begin{array}{l} \nearrow C- \\ \searrow C- \end{array} CO_2H$  (Syst. No. 3645) (TINGLE, ROBINSON, *Am.*

**36**, 275, 277). Letztere Verbindung entsteht auch beim Erhitzen der Campheryl-(3)-glyoxylsäure mit 1—3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 95—100° (TL., RO., *Am.* **36**, 278). Benzoylglyoxylsäure-äthylester (Bd. X, S. 813) verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in kalter verdünnter Essigsäure oder in heißem Alkohol zu  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylhydrazino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (Syst. No. 2049); in konz. Essigsäure, in der Kälte entsteht  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2049); wendet man 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Ester an und arbeitet in siedender essigsaurer Lösung, so bildet sich 5-Oxo-4-phenylhydrazono-1.3-diphe-

nyl-pyrazolin  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \nearrow N=C \cdot C_6H_5 \\ \searrow CO- \end{array} \begin{array}{l} \nearrow C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow C- \end{array}$  (Syst. No. 3592) (WAHL, *C. r.* **144**, 569;

*Bl.* [4] **1**, 726). Benzoylbrenztraubensäure-äthylester (Bd. X, S. 815) gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig 1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3647) (BEYER, CLAISEN, *B.* **20**, 2185; vgl. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 112). Benzoylacetessigester (Bd. X, S. 817) liefert beim Mischen mit Phenylhydrazin 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3647) (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 312; Höchster Farbw., D. R. P. 35536; *Frill.* **1**, 209; vgl. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm.).

Mesoxalsäure (Bd. III, S. 766) gibt in wäbr. oder schwach saurer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin Mesoxalsäure-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)_2$  (Syst. No. 2050) (E. FISCHER, *B.* **17**, 578; ELBERS, *A.* **227**, 355). Mesoxalsäure-dianilid (Bd. XII, S. 529) liefert in Benzollösung mit Phenylhydrazin einen Niederschlag, der beim Erhitzen auf 100° in das Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-dianilids (Syst. No. 2050) übergeht (NEF, *A.* **270**, 289). Letzteres entsteht auch durch Mischen äquimolekularer Mengen Oxy-äthoxy-malonsäure-dianilid (Bd. XII, S. 529) und Phenylhydrazin in wäbr. Lösung und Erhitzen des entstandenen Niederschlages auf 115° (NEF, *A.* **270**, 290). Oxallessigsäure (die hochschmelzende Enolform) (Bd. III, S. 778) gibt in wäbr. Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin Oxallessigsäure-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2050) (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 80; FITTIG, SCHWARTZLIN, *A.* **331**, 102), mit salzsaurem Phenylhydrazin 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696) (NEF, *A.* **276**, 231). Oxallessigester (Bd. III, S. 782) verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in äther. Lösung unter Kühlung zu  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 2050) (WISLIGENUS, SCHEIDT, *B.* **24**, 3006; vgl. WL., BECKH. *B.* **28**, 788). Beim Mischen äquimolekularer Mengen Oxallessigester und Phenylhydrazin erhält man das Oxallessigsäurediäthylester-phenylhydrazon (Syst. No. 2050); erhitzt man das Reaktionsprodukt mehrere Stunden im Wasserbade, so bildet sich 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (WL., *A.* **246**, 319, 321). Acetondicarbonsäure (Bd. III, S. 789) reagiert mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung unter Bildung von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3) (Syst. No. 3696) (Höchster Farbw., D. R. P. 59126; *Frill.* **3**, 925; v. PECHMANN, JENISCH, *B.* **24**, 3253); wendet man statt der freien Säure ihr Dinatriumsalz an, so entsteht eine krystallinische Verbindung, die rasch in Aceton-phenylhydrazon, Phenylhydrazin und Kohlendioxyd zerfällt (v. PE., JE.). Beim Erhitzen von Formylbernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 795) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 100°, zuletzt auf 150° entsteht der Äthylester der 1-Phenyl-6-oxo-pyridazin-

tetrahydrid-carbonsäure-(4)  $H_2C \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3696); erhitzt man mit

2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 150°, so erhält man das Phenylhydrazid dieser Säure (Syst. No. 3696) (WISLIGENUS, BÖKLEN, REUTH, *A.* **363**, 342, 354, 357). Acetylbernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 801) liefert mit Phenylhydrazin in der Kälte Acetylbernsteinsäurediäthylester-phenylhydrazon (Syst. No. 2050), das beim Erhitzen auf 150—170° in 1-Phenyl-3-methyl-

pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) übergeht (KNORR, BLANK, *B.* 17, 2051; KN., *A.* 238, 164; RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* 71, 332).  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure-anhydrid (Bd. III, S. 809) verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 100° oder beim Stehen in Eisessig zu Anhydro-[ $\beta$ -acetyl-glutarsäure-bis-phenylhydrazid]  $C_{19}H_{20}O_2N_4$  (Syst. No. 2050) (EMERY, *A.* 295, 121).  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure-imid (Bd. III, S. 809) liefert beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 130° Anhydro-[ $\beta$ -acetyl-glutarsäure-imid-phenylhydrazid]  $C_{13}H_{15}O_2N_3$  (Syst. No. 2050) (EM., *A.* 295, 113). Beim Mischen der äther. Lösungen äquimolekularer Mengen von (krystallisiertem)  $\alpha$ -Formyl-glutaconsäure-diäthylester (Bd. III, S. 826) und Phenylhydrazin erhält man die Verbindung  $C_{16}H_{22}O_5N_2$  (S. 116), welche bei Zimmertemperatur und Luftzutritt in äther. Suspension in 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3)-diäthylester (Syst. No. 3667), beim Stehen für sich unter Luftabschluß oder beim Erwärmen im Kohlendioxydstrom auf 80–100° unter Abspaltung von Essigsäureäthylester in 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) übergeht (WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* 316, 32; WIS., BREIT, *A.* 356, 36, 37, 41). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung von Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) mit salzsaurem Phenyl-

hydrazin entsteht 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow C(CO_2H):N \\ \searrow CO-N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst.

No. 3696) (HENRIQUES, *B.* 21, 1610). Phthalonsäure-methylester-(2) (Bd. X, S. 859) gibt beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Methylalkohol 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester (GLOGAU, *M.* 25, 395). Läßt man Phenylhydrazin auf den nicht näher beschriebenen Phthalonsäure-diäthylester in wenig Äther einwirken, so erhält man das Phthalonsäurediäthylester-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

(Syst. No. 2050) und als Nebenprodukt die Verbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ \searrow CO-N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$

(Syst. No. 3237), welche als Hauptprodukt entsteht, wenn man den Ester mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung erwärmt (DIECKMANN, MEISER, *B.* 41, 3261 Anm. 1). Beim Erhitzen von Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester (Bd. X, S. 860) mit Phenylhydrazin im Wasserbade erfolgt vorwiegend Bildung von Benzyleyanid, Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid und Oxalsäure-bis-phenylhydrazid; daneben entsteht etwas Phenyleyanbrenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 107–108°; erhitzt man Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester in wenig Eisessig mit etwas überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin, so erhält man die beiden isomeren Phenylecyan-brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazone vom Schmelzpunkt 107–108° und 112–113° (Syst. No. 2050) (ERLENMEYER, *B.* 33, 2592). Benzoylessigsäure-o-carbonsäure (Bd. X, S. 862) gibt beim Erwärmen in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure

3-Phenyl-phthalazon-(4)-essigsäure-(1)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow C(CH_2 \cdot CO_2H):N \\ \searrow CO-N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3696), neben

3-Phenyl-1-methyl-phthalazon-(4)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow C(CH_3):N \\ \searrow CO-N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3568) (ROSER, *B.* 18,

803). Phenacetylmalonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 866) reagiert mit Phenylhydrazin in Äther unter Bildung von  $\beta$ -Phenacetyl-phenylhydrazin (S. 262), 1-Phenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) und Malonsäure-diäthylester (SCHOTT, *B.* 29, 1989); erhitzt man den Ester mit Phenylhydrazin in Eisessig, so erhält man 1-Phenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (METZNER, *A.* 298, 381). Gibt man zu einer heißen alkoholischen Lösung von Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 881) eine äther. Lösung von Phenylhydrazin, so scheidet sich  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 2050) aus; tröpfelt man Phenylhydrazin in die warme alkoholische Lösung der Anhydroverbindung der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 881), so erhält man eine alkalilösliche Verbindung  $C_{21}H_{14}O_3N_2$  [Syst. No. 2050 bei  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2')] (GRAEBE, JULLIARD, *A.* 242, 252). Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') (Bd. X, S. 882) gibt in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin die

Verbindung  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv N$   
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow CO-N \cdot C_6H_5 \\ \searrow CO-N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (?) (Syst. No. 3696) (LIMPRICHT, *A.* 309, 110). Beim

Digerieren von 4.4'-Dicyan-benzophenon (Bd. X, S. 884) mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat im Wasserbade entsteht das Phenylhydrazon des Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[ $\omega$ -phenyl-amidrazons]  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_4 \cdot C(NH_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$  (Syst. No. 2050) (BRÜMME, *B.* 20, 522).

Bei der Einw. von überschüssigem dioxyweinsaurem Natrium (Bd. III, S. 830) auf salzsaures Phenylhydrazin in verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht als Hauptprodukt Dioxobernsteinsäure-mono-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2051); wendet man überschüssiges salzsaures Phenylhydrazin an und erwärmt im Wasser-

bade, so wird Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2051) gebildet (ZIEGLER, LOCHER, *B.* **20**, 835, 836; vgl. GNEHM, BENDA, *A.* **299**, 126). Bei der Einw. von Dioxobernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 833) auf Phenylhydrazin in Alkohol unter Kühlung entstehen je nach den Bedingungen  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha, \alpha'$ -bis-phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 2051), das Dioxobernsteinsäurediäthylester-mono-phenylhydrazon (Syst. No. 2051) oder die drei isomeren Formen des Dioxobernsteinsäurediäthylester-bis-phenylhydrazons (Syst. No. 2051) (ANSCHÜTZ, PAULY, *B.* **28**, 65, 67; vgl. AN., GELDERMANN, *A.* **261**, 130; AN., PARLATO, *B.* **25**, 1978). Erwärmt man den mit der äquimolekularen Menge Wasser verseiften Dioxobernsteinsäure-diäthylester mit Phenylhydrazin im Wasserbade, so entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3697) (AN., PAR., *B.* **25**, 1979). Beim Erhitzen gleicher Teile Diacetbernsteinsäureester (Bd. III, S. 841) und Phenylhydrazin im Wasserbade oder beim Erwärmen der Komponenten in verdünnter alkoholischer Lösung entsteht Diacetbernsteinsäurediäthylester-bis-phenylhydrazon (Syst. No. 2051); erhitzt man gleiche Teile Ester und Phenylhydrazin auf  $180^\circ$ , so erhält man 1-Anilino-2,5-dimethyl-pyrrol-dicarbon-

säure-(3,4)-diäthylester (Syst. No. 3276) und die Verbindung  $\left[ C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup N = \dot{C} \cdot CH_3 \\ \diagdown CO - CH \end{array} \right]_2$  (Syst.

No. 4138) (KNORR, BÜLOW, *B.* **17**, 2057; KNORR, *B.* **18**, 305 Anm. 1; *A.* **236**, 295; **238**, 168). Beim Erwärmen von überschüssigem Succinylbernsteinsäure-diäthylester (Bd. X, S. 894) mit Phenylhydrazin in Alkohol im Wasserbade entstehen N,N'-Diphenyl-dihydrobenzodipyrzolon von nebenstehender Formel (Syst.

No. 4139) und etwas Succinylbernsteinsäure-di-  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup N = C \cdot CH_2 \\ \diagdown OC - HC \end{array} \begin{array}{c} CH - CO \\ | \\ CH_2 - C \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$  äthylester-mono-phenylhydrazon (Syst. No. 2051); erhitzt man 1 Mol.-Gew. Ester mit 2 Mol.-Gew.

Phenylhydrazin in Toluol in Gegenwart von Essigsäure, so erhält man Succinylbernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon (bezw. 2,5-Bis-phenylhydrazino-4',4'-dihydroterephthalsäure-diäthylester) vom Schmelzpunkt  $208^\circ$  (Syst. No. 2051), das Phenylhydrazon des N-Phenyl-ketotetrahydrobenzopyrazolonecarbonsäureäthylesters nebenstehender Formel (Syst. No. 3697) und N,N'-Diphenyl-dihydrobenzodipyrzolon (KNORR, BÜLOW, *B.* **17**, 2054, 2055; KNORR, *A.* **238**, 142; BAEYER, JAY, JACKSON, *B.* **24**, 269f). Bringt man 1 Mol.-Gew. Succinylbernsteinsäure-

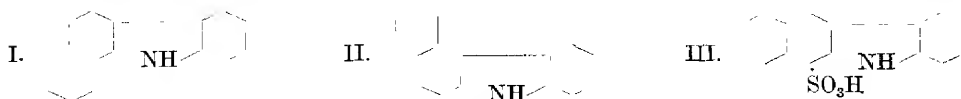
ester und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade zur Lösung und läßt dann einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man Succinylbernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon (bezw. 2,5-Bis-phenylhydrazino-4',4'-dihydroterephthalsäure-diäthylester) vom Schmelzpunkt  $165^\circ$  (Syst. No. 2051) und den isomeren Ester vom Schmelzpunkt  $208^\circ$  (BAEY., JAY, JACK., *B.* **24**, 2690).

„Oxybrenztraubensäure“ (Bd. III, S. 870) gibt, in wäßr. Lösung mit Phenylhydrazin erwärmt, Mesoxalaldehydsäure-bis-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot \dot{C} : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2049) (WILL, *B.* **24**, 402, 405; BERL, W. SMITH jun., *Journ. Soc. Chem. Ind.* **27**, 538; *C.* **1908** II, 686; vgl. W. SMITH jun., Dissertation [Zürich 1908], S. 41, 42). Einw. von Phenylhydrazin auf das Lacton der Glykuronsäure s. S. 103. 3,6-Dioxy-chinon-dicarbon-säure-(2,5)-diäthylester (Bd. X, S. 1046) liefert in kalter alkoholischer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin das Salz  $2C_6H_5N_2 + C_{12}H_{12}O_8$  (S. 111); kocht man das ausgeschiedene Salz mit der Mutterlauge mehrere Stunden, so entsteht das Phenylhydrazinsalz (und in geringer Menge das Ammoniumsalz) der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4172) (BÖNIGER, *B.* **22**, 1290, 1291).

Beispiele für die Einwirkung von Sulfinsäuren, von Sulfonsäuren und von ihren Derivaten. Phenylhydrazin gibt beim Mischen mit äquimolekularer Menge Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) in äther. Lösung das Phenylhydrazinsalz der Benzolsulfinsäure (S. 111); erhitzt man 1 Mol.-Gew. salzsaures Phenylhydrazin mit 3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure in salzsaurer Lösung, so entstehen Benzolsulfonsäure-phenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2067) und Diphenyldisulfoxyd<sup>1)</sup> (Bd. VI, S. 324) (ESCALES, *B.* **18**, 893, 895). — Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) bildet mit Phenylhydrazin in Äther (E. FISCHER, *B.* **8**, 1007; *A.* **190**, 132) oder in Alkohol (Es., *B.* **18**, 895 Anm.) Benzolsulfonsäure-phenylhydrazid. — Beim Kochen von Phenylhydrazin mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) und Natriumdisulfatlösung erhält man ein in Nadeln kristallisierendes Salz [Verbindung des Natriumsalzes der 4-Phenylhydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Natriumdisulfit (?); vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209, 2058], das beim Behandeln mit Alkali 1-Benzolazo-naphthalin (Syst. No. 2102) und

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Anmerkung in Bd. XI auf S. 3.

4-Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2154), beim Erhitzen mit Salzsäure  $\alpha$ -Naphthol, 1,2-Benzo-carbazol (Formel I) (Syst. No. 3090) und 1-Amino-2-[4-amino-phenyl]-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 772) liefert (BUCHERER, SOXNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 4, 22). Durch Kochen von Phenylhydrazin mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 281) und Natriumdisulfatlösung und Behandeln des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit Natronlauge erhält man neben wenig 3,4-Benzocarbazol (Formel II) hauptsächlich die 2,3-Benzocarbazol-sulfonsäure-(1) (Formel III) (Syst.



No. 3378) (Bu., So., *J. pr.* [2] **81**, 6, 28). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Naphthochinon-(1,2)-disulfonsäure-(3,6) (Bd. XI, S. 333) in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht hauptsächlich das (nicht näher beschriebene) Phenylhydrazinsalz der 1,2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3,6) und daneben 2-Benzolazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3,6) [2-Phenylhydrazon der Naphthochinon-(1,2)-disulfonsäure-(3,6)] (Syst. No. 2159) (TEIGNER, *B.* **38**, 3377).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-oxo-Verbindungen, Amino-carbonsäuren und Amino-sulfonsäuren sowie ihren Derivaten. Reaktion von Phenylhydrazin mit Methylisocyanat s. S. 89, mit Methylsenföl s. S. 90, mit Phenylglyoxylsäure-methylamid s. S. 94. N-Nitroso-N-methylurethan (Bd. IV, S. 85) reagiert mit Phenylhydrazin beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 286) (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4876). Reaktion von Phenylhydrazin mit Allylsenföl s. S. 90. Einw. von Phenylhydrazin auf Benzaldehyd-anil s. S. 76. 4-Nitroso-diphenylamin (Chinon-anil-oxim, Bd. XII, S. 207) wird durch Phenylhydrazin in absol. Äther zu 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) und 4,4'-Dianilino-azoxybenzol (Syst. No. 2216) reduziert (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2614); in alkoh. Lösung erfolgt Bildung von N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 80) (O. FL. WA., *B.* **21**, 2615); läßt man salzsaures Phenylhydrazin auf die Lösung von 4-Nitroso-diphenylamin in verd. Salzsäure einwirken, so erhält man die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N:N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2242) neben 4-Amino-diphenylamin (O. FL. WA., *B.* **21**, 2614)<sup>1</sup>). Reaktion von Phenylhydrazin mit N,N'-Diphenyl-formamidin s. S. 82, mit Chloracetanilid s. S. 83, mit N-Phenyl-benzimidchlorid s. S. 84, mit N-Phenyl-benzamidin s. S. 84, mit Cyanformanilid s. S. 85, mit Oxalsäure-bis-phenylamidin s. S. 86, mit Phenylharnstoff s. S. 89, mit N,N'-Diphenyl-guanidin s. S. 89, mit Phenylisocyanat s. S. 89, mit Carbodiphenylimid s. S. 89, mit Phenylthioharnstoff s. S. 90, mit Thiocarbanilid s. S. 90, mit Phenylsenföl s. S. 90, mit Brenztraubensäure-anilid s. S. 93, mit Mesoxalsäure-dianilid s. S. 96. Beim Mischen von Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung oder mit wäßriger oder alkoholischer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin erhält man Thionyl-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:SO$  (Syst. No. 2067) (MICHAELIS, HERZ, *B.* **24**, 751; ME., RUHL, *A.* **270**, 115). Äthylphenylnitrosamin (Bd. XII, S. 580) reagiert mit Phenylhydrazin bei 140° unter Entwicklung von Stickoxydul und Bildung von Äthylanilin; analog verläuft die Reaktion zwischen Diphenylnitrosamin (Bd. XII, S. 580) und Phenylhydrazin bei mäßigem Erwärmen (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4873, 4877). N-Nitroso-formanilid (Bd. XII, S. 581) gibt mit Phenylhydrazin in Benzol Benzoldiazo-[ $\alpha$ -phenyl-hydrazid]  $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2248) und  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin (WI., ST., *B.* **42**, 4874, 4875). N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) liefert mit Phenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und Acetanilid (WI., ST., *B.* **42**, 4875). N-Nitroso-benzanilid (Bd. XII, S. 582) wird beim Eintragen in Phenylhydrazin oder in benzolische Phenylhydrazinlösung glatt in Benzanilid übergeführt (WOHL, *B.* **25**, 3632; WI., ST., *B.* **42**, 4876). N-Nitroso-N-phenyl-urethan (Bd. XII, S. 583) geht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Phenylurethan über (WI., ST., *B.* **42**, 4876). N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 583) gibt mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-semicarbazid (WI., ST., *B.* **42**, 4876). Bei der Einw. von überschüssigem N,2,4-Trichlor-acetanilid (Bd. XII, S. 623) auf Phenylhydrazin in Chloroform entstehen, unter Entwicklung von Stickstoff und Chlor, Chlorbenzol und 2,4-Dichlor-acetanilid (Bd. XII, S. 622); ist umgekehrt Phenylhydrazin im Überschuß zugegen, so entstehen Diazobenzolimid, Anilin und 2,4-Dichlor-acetanilid (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 467). Mit 1 Mol.-Gew. N,2,4-Trichlor-acetanilid in Gegenwart von alkoh. Kali erfolgt unter Stickstoffentwicklung Bildung von Benzol neben kleinen Mengen Chlorbenzol, Diphenyl und Azobenzol (CHA., *Soc.* **95**, 1071). p-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII,

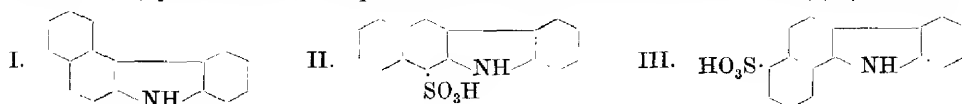
<sup>1</sup>) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 60 und BAMBERGER, *A.* **420**, 137.

S. 677) gibt bei der Einw. von Phenylhydrazin in absol. Äther unter Stickstoffentwicklung 4,4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216), N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) und geringe Mengen eines süßlich riechenden Öls; läßt man die Reaktion in alkoh. Lösung verlaufen, so entstehen unter Stickstoffentwicklung 4,4'-Bis-dimethylamino-azobenzol (Syst. No. 2172), N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 4-Dimethylamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 79) und geringe Mengen eines Öls von süßlichem Geruch; bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in wäbr. Lösung auf 2 Mol.-Gew. essigsäures Phenylhydrazin unter Kühlung erhält man, neben N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin, die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  (Syst. No. 2242) (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2610, 2611; vgl. NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2946<sup>1)</sup>). Phenylhydrazin reduziert o-Nitranilin (Bd. XII, S. 687) beim Erhitzen im Autoklaven auf 160—180° unter Stickstoffentwicklung glatt zu o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 446). Bei der Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin auf 2,3,5-Trinitro-4-methylnitrosamino-toluol (Bd. XII, S. 1013) in Alkohol oder auf 2,3,5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol (Bd. XII, S. 1013) entsteht eine Verbindung  $C_{14}H_{12}O_4N_6$  (S. 117) (SOMMER, *J. pr.* [2] **67**, 529, 532).

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylamin (Leukauramin) (Bd. XIII, S. 307) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung erhält man  $\beta$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-phenylhydrazin (Syst. No. 2083) (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 365). Dieselbe Verbindung erhält man beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (Mö., Hei., *B.* **35**, 365). Analog entsteht aus der Carbinolbase des Malachitgrüns (Bd. XIII, S. 743) mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-4,4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 2083) (WEIL, *B.* **28**, 211; vgl. LAMBRECHT, WEIL, *B.* **38**, 275; WIELAND, POPPER, SEEFRIED, *B.* **55** [1922], 1820).

Aminoacetaldehyd (Bd. IV, S. 307) liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf 50° Glyoxal-bis-phenylhydrazon (S. 154) (E. FISCHER, *B.* **26**, 96). In analoger Weise gibt Aminoacetol (Bd. IV, S. 314) Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon (S. 156) (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2203), das Methyl- $\alpha$ -amino-äthyl]-keton (Bd. IV, S. 319) Diacetyl-bis-phenylhydrazon (S. 159) (KÜNNE, *B.* **28**, 2038). Beim Erhitzen von salzsaurem d-Glykosamin (Bd. IV, S. 328) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäbr. Lösung entsteht Phenyl-d-glykosazon (S. 225) (TIEMANN, *B.* **19**, 50). Erhitzt man Glykosamin-N-carbonsäureäthylester (Bd. IV, S. 331) in wäbr. Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, so bildet sich eine Verbindung  $C_{12}H_{14}O_3N_2$  (S. 117) (FORSCHBACH, *B. Ph. P.* **8**, 318). Einw. von Phenylhydrazin auf [ $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure s. S. 75. Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) mit Phenylhydrazin wird Ammoniak entwickelt; der größte Teil der Säure bleibt unverändert, ein Teil wird in 3-Amino-benzoesäure-phenylhydrazid (Syst. No. 2065) übergeführt (PELLIZZARI, *G.* **18**, 200). Beim Erwärmen von salzsaurem  $\alpha$ -Amino-acetessigsäure-äthylester (Bd. IV, S. 524) mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in verd. Essigsäure auf 60° entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazone-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1143).

Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) bilden sich unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak Benzol und Anilin (JUST, *B.* **19**, 1208). Kocht man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 738) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfidlösung und behandelt das Produkt (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit Natronlauge, so erhält man neben wenig 1,2-Benzo-carbazol (Formel I) (Syst. No. 3090) hauptsächlich 2,3-Benzo-carbazol-sulfonsäure-(1) (Formel II)



(Syst. No. 3378) (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 6, 27, 28). Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 739) mit Phenylhydrazin und Disulfidlösung und Behandlung des Produktes (vgl. FR., *B.* **54** [1921], 621; FR., *Nr.*, *B.* **60** [1927], 209, 2058) mit konz. Natronlauge entstehen 1-Benzolazo-naphthalin (Syst. No. 2102) und 4-Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2154) (BU., *So.*, *J. pr.* [2] **81**, 4, 19). Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 744) mit Phenylhydrazin und Disulfidlösung und Erhitzen des Produktes (vgl. FR., *B.* **54** [1921], 621; FR., *Nr.*, *B.* **60** [1927], 209) mit Salzsäure erhält man die [Benzo-1'2':1,2-carbazol]-sulfonsäure-(3') (Formel III) (Syst. No. 3378)

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 60 und von BAMBERGER, *A.* **420**, 137.

(Bu., So., *J. pr.* [2] **81**, 5, 25). Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 758) mit Phenylhydrazin und Disulfidlösung entsteht ein Produkt (vgl. Fr., *B.* **54** [1921], 621; Fu., *Nr.*, *B.* **60** [1927], 209, 2058), das beim Erhitzen mit verd. Natronlauge 5-Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2154), beim Erhitzen mit starker Salzsäure Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 274) und [Benzo-1'-2':1.2-carbazol]-sulfonsäure-(4') (Syst. No. 3378) liefert (Bu., So., *J. pr.* [2] **81**, 5, 26). Beim Kochen von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 846) mit Phenylhydrazin und Disulfidlösung entstehen 3.4-Bis-phenylhydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2082) und eine lösliche Verbindung, die beim Behandeln mit Natronlauge 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2160) und 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2159) liefert (Bu., So., *J. pr.* [2] **81**, 10, 35; vgl. Bu., SEYDE, D. R. P. 208960; *C.* **1909** I, 1951).

Beispiele für die Einwirkung von Azo-Verbindungen, von Diazo-Verbindungen und von ihren Derivaten und Diazoamino-Verbindungen. Azobenzol (Syst. No. 2092) kann durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin zu Hydrazobenzol (S. 123) reduziert werden; das Phenylhydrazin zerfällt dabei in Stickstoff und Benzol; durch Erhitzen von Hydrazobenzol mit Phenylhydrazin werden außer Stickstoff und Ammoniak Benzol und Anilin gebildet (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 463, 465). Beim Erhitzen von Azobenzol mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfidlösung erhält man geringe Mengen Hydrazobenzol und als Hauptprodukt Benzidin (Bd. XIII, S. 214) (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 386, 412). Ähnlich liefert  $\beta,\beta'$ -Azonaphthalin (Syst. No. 2102) mit Phenylhydrazin und Disulfidlösung 2.2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (Bd. XIII, S. 289) (Bu., SCHM., *J. pr.* [2] **79**, 385, 411).  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo-äthylen („Glyoxalosotetrazon“) (Syst. No. 2092) (vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742) wird durch Phenylhydrazin beim Erwärmen zu Glyoxalosazon (S. 154) reduziert (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **38**, 2989). Formazylmethylketon  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig unter Kühlung Formazylmethylketon-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092), bei Siedehitze Anilin und 5-Benzolazo-2-phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3999); erwärmt man Formazylmethylketon mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel im Wasserbade, so erfolgt je nach den angewandten Mengen und der Dauer des Erwärmens unter Entwicklung von Stickstoff und Abspaltung von Anilin Bildung von Brenztraubensäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon]  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2048) oder von dessen Phenylhydrazon (Syst. No. 2048) (BAMBERGER, LORENZEN, *B.* **25**, 3542, 3543; BA., DE GRUYTER, *B.* **26**, 2785; *J. pr.* [2] **64**, 226, 227, 230, 231). 4-Oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) wird durch überschüssiges Phenylhydrazin bei 100° zu 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) reduziert (ODDO, PUXEDDU, *B.* **38**, 2755; *G.* **35** II, 603). Beim Erhitzen von 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin erfolgt unter Stickstoffentwicklung Bildung von Benzol, Anilin und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61); wendet man 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin an, so erfolgt glatte Reduktion des 4-Amino-azobenzols zu p-Phenylendiamin und Anilin (WA., *J. pr.* [2] **52**, 143; **53**, 465, 466). Über Einw. von Phenylhydrazin auf Azofarbstoffe in Gegenwart von Natriumdisulfid vgl. BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 14, 38, 40, 44, 45, 47<sup>1)</sup>.

Benzoldiazoniumnitrat oder -sulfat (Syst. No. 2193) reagiert mit salzsaurem Phenylhydrazin in kalter wäßriger Lösung unter Bildung von Azidobenzol (Diazobenzolimid, Bd. V, S. 276) und Anilin (E. FISCHER, *A.* **190**, 276); läßt man essigsäures Phenylhydrazin auf Benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Natriumacetat einwirken, so erhält man neben Azidobenzol Benzoldiazo-[ $\alpha$ -phenyl-hydrazid]  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$  (Syst. No. 2248) (WOHL, *B.* **26**, 1588; WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2742, 2746, 2747, 2748). Verwendet man statt Natriumacetat Natriumdicarbonat, so entsteht fast ausschließlich letztere Verbindung (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **66**, 337). Behandelt man Benzoldiazoniumperbromid (Syst. No. 2193) unter Kühlung mit überschüssigem Phenylhydrazin, so entsteht Diazobenzolimid (ODDO, *G.* **20**, 798); läßt man auf 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumperbromid in absol. Alkohol oder in Eisessig bei 0° 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin einwirken, so entsteht Benzoldiazoniumbromid (CHATTAWAY, *Soc.* **93**, 959). Mit normalem Natriumbenzoldiazotat (Syst. No. 2193) gibt Phenylhydrazin selbst bei niedriger Temperatur unter Stickstoffentwicklung Benzol; als Nebenprodukt tritt Azobenzol auf (EIBNER, *B.* **36**, 815). Aus m-Carboxy-benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2201) und Phenylhydrazin erhält man 3-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418), Azidobenzol, 3-Amino-benzoesäure und Anilin (GRIESS, *B.* **9**, 1659); läßt man diazotierte 3-Amino-benzoesäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung reagieren, so bildet sich die Verbindung  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2250) (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2747, 2753). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf p-Diazo-benzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) in Wasser entstehen Anilin, Sulfanilsäure, das Phenylhydrazinsalz der 4-Azido-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 80) und Azidobenzol (GRIESS, *B.* **20**, 1528, 1529). Beim Erhitzen von Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228)

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BUCHERER, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **103**, 285.

mit Phenylhydrazin in Xylol entstehen Anilin, Benzol und Stickstoff (WALTHER, *J. pr.* [2] 52, 143; 53, 467).

Beispiele für die Einwirkung von C-Phosphor-Verbindungen, C-Arsen-Verbindungen und C-Magnesiumverbindungen. Phenyldichlorphosphin  $C_6H_5 \cdot PCl_2$  (Syst. No. 2256) gibt mit überschüssigem (etwas über 3 Mol.-Gew.) Phenylhydrazin in Äther die Verbindung  $C_6H_5 \cdot P : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2275) (MICHAELIS, OSTER, *A.* 270, 129). Isoamylphosphinsäuredichlorid  $C_5H_{11} \cdot POCl_2$  (Bd. IV, S. 596) gibt bei der Einw. von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther das Isoamylphosphinsäure-bis-phenylhydrazid  $C_5H_{11} \cdot PO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$  (Syst. No. 2067) (GUICHARD, *B.* 32, 1580). Ähnlich gibt Isobutylthiophosphinsäuredichlorid (Bd. IV, S. 596) mit Phenylhydrazin in Äther das Isobutylthiophosphinsäure-bis-phenylhydrazid (Syst. No. 2067) (G., *B.* 32, 1581). — 4-Oxy-phenylarsinsäure  $HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$  (Syst. No. 2323) wird durch Phenylhydrazin zu 4-Oxy-phenylarsenmonoxyd  $HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO$  (Syst. No. 2318) (Höchstler Farbw., D. R. P. 213594; *C.* 1909 II, 1098), 4-Amino-phenylarsinsäure (Syst. No. 2325) zu 4-Amino-phenylarsenmonoxyd (Syst. No. 2320) (Höchstler Farbw., D. R. P. 206057; *C.* 1909 I, 962) reduziert. — Phenylhydrazin reagiert mit einer äther. Äthylmagnesiumbromidlösung oder einer äther. Äthylbromidlösung in Gegenwart von Magnesium unter Entwicklung von Äthan und Bildung der Verbindung  $C_6H_5 \cdot N(MgBr) \cdot NH \cdot MgBr$  (S. 108) (MEUNIER, *C. r.* 136, 759; *BZ.* [3] 29, 315).

Beispiele für die Einwirkung von Verbindungen mit cyclisch gebundenen Sauerstoff-(bezw. Schwefel-)Atomen. Reaktion des Phenylhydrazins mit Äthlenoxyd (Syst. No. 2362): ROTHNER, *M.* 15, 669. Kocht man Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) mit Phenylhydrazin in Benzollösung und destilliert das mit Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsprodukt im Dampfstrom, so erhält man 1-Phenyl-pyrazol (Syst. No. 3463) und Anilin (BALBIANO, *G.* 17, 177; 18, 356; 19, 128). Läßt man Epichlorhydrin mit Phenylhydrazin in äther. Lösung zwei Wochen unterhalb 15° stehen, so erhält man 1-Phenyl-3-oxy-pyrazolidin (Syst. No. 3504) (GERHARD, *B.* 24, 352). Phenylhydrazin liefert beim Erwärmen mit  $\gamma$ -Valerolacton (Syst. No. 2459) auf dem Wasserbad  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-valeriansäure-phenylhydrazid (S. 325) (W. WISLIGENUS, *B.* 20, 402). Phenylhydrazin liefert sowohl mit Furfurol (Syst. No. 2461) (E. FISCHER, *A.* 190, 137; *B.* 17, 574) wie auch mit  $\alpha$ -Thienylformaldehyd ( $\alpha$ -Thiophenylaldehyd, Syst. No. 2461) (BIEDERMANN, *B.* 19, 638) normale Phenylhydrazone (Syst. No. 2461). Beim Erwärmen von Phthalid (Syst. No. 2463) mit Phenylhydrazin bildet sich 2-Oxymethyl-benzoesäure-phenylhydrazid (S. 327) (W. WISLIGENUS, *B.* 20, 401; vgl. auch V. MEYER, MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1707; R. MEYER, SAUL, *B.* 26, 1273). Beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit dem Lacton der  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-vinylessigsäure (Syst. No. 2464) in Alkohol entsteht  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazid (Syst. No. 2048) (BIEDERMANN, *B.* 24, 4079; vgl. auch KUGEL, *A.* 299, 50; THIELE, SULZBERGER, *A.* 319,

198). Beim Kochen der alkoh. Lösung des Thiocumarins  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \quad CS \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2464)

mit Phenylhydrazin entsteht Cumarin-phenylhydrazon (Syst. No. 2464); Cumarin selbst tritt mit Phenylhydrazin nicht in Reaktion (TIEMANN, *B.* 19, 1666). Beim Erhitzen von

Phenylhydrazin mit 3-Methyl-isocumarin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:C \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad O \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2464) entsteht die

Verbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad N(C_6H_5) \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3568) (GOTTLIEB, *B.* 32, 966). Beim Kochen

der alkoh. Lösung des Xanthions  $O \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} CS$  (Syst. No. 2467) mit etwa 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entsteht Xanthon-phenylhydrazon (Syst. No. 2467) (GRAEBE, RÖDER, *B.* 32, 1690); Xanthon selbst tritt mit Phenylhydrazin nicht in Reaktion (SPIEGLER, *B.* 17, 808). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit 3-Benzal-phthalid (Syst. No. 2468) entsteht 3-Phenyl-

1-benzyl-phthalazon-(4)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_2 \cdot C_6H_5) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3572) (EPHRAIM, *B.* 26, 1376).

Beim Kochen von Phenylhydrazin mit 3,3-Diphenyl-phthalid (Syst. No. 2471) entsteht

2-Anilino-3-oxo-1,1-diphenyl-isoidolin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3191) (R.

MEYER, SAUL, *B.* 26, 1273; vgl. GATTERMANN, *B.* 32, 1132). Einw. von Bernsteinsäureanhydrid s. S. 86. Einw. von Thiobernsteinsäureanhydrid s. S. 86.  $\alpha$ -Methyl-tetransäure (Tetrinsäure) (Syst. No. 2475) gibt in alkoholischer oder wäßriger Lösung mit essigsäurem

Phenylhydrazin das Phenylhydrazon  $O \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2475) (FREER, *Am.*

13, 311; *J.* 1891, 1486; vgl. MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2607). Einw. des Anhydrids der  $\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\alpha\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure s. S. 87. Einw. von Maleinsäureanhydrid s. S. 87. Einw. von Pyrocinchonsäureanhydrid s. S. 87. Einw. von Phthalsäureanhydrid

s. S. 87. Phenylhydrazin liefert mit Diketotetrahydronaphthylendioxyd  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{smallmatrix} \text{O}$  (Syst. No. 2480) in Essigsäure 4-Benzolazo-1,2-dioxy-naphthalin (Syst. No. 2129) (ZINCKE, WIEGAND, A. **286**, 81). Dehydracetsäure [4,6-Dioxy-2-methyl-5-acetyl- $\gamma$ -pyran-dihydrid-(5,6), Syst. No. 2491] gibt mit überschüssigem Phenylhydrazin in warmer alkoholischer Lösung das 5'-Phenylhydrazon (PERKIN, Soc. **51**, 494; vgl. STOLLÉ, B. **38**, 3026). Durch längeres Erhitzen von Dehydracetsäure mit 1–2 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol werden erhalten 1-Phenyl-3-methyl-4-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-

pyrazolon-(5)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4117) und die Verbindung

$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4547) (STOLLÉ, B. **38**, 3026, 3029, 3030; vgl. BÜLOW, B. **41**, 4162; BENARY, B. **43** [1910], 1072). Phenolphthalein (Syst. No. 2539) liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 2-Anilino-3-oxo-1,1-bis-[4-oxo-phenyl]-isoidolin

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3240) (GATTERMANN, B. **32**, 1134). Phenyl-

hydrazin liefert mit Saccharin  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (Syst. No. 2548) beim Erwärmen in verd. essigsaurer Lösung Saccharinsäure-phenylhydrazid (S. 330) (E. FISCHER, PASSMORE, B. **22**, 2733). Das Lacton (Syst. No. 2568) der Glykuronsäure (Bd. III, S. 884) liefert beim Stehen mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in verd. Essigsäure bei 40° das Phenylsazon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{OH})_3 \end{smallmatrix} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 2058); dieses geht bei weiterem Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol im Druckrohr auf 150° in das Phenylhydrazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{OH})_3 \end{smallmatrix} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 2058) über (NEUBERG, NEUMANN, H. **44**, 102, 141; vgl. THIERFELDER, H. **11**, 395; MAYER, H. **29**, 59). Phenylhydrazin

liefert mit phenylglycidsaurem Natrium  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{Na} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2576) und Alkohol im

Druckrohr bei 100° 4-Oxy-3-oxo-1,5-diphenyl-pyrazolidin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \text{---} \text{CH}(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst.

No. 3635) (JAPP, MAITLAND, Soc. **85**, 1492). Reaktion der Komponenten beim Erwärmen in 50°/igem Alkohol: ERLÉNMEYER jun., B. **39**, 793. Das Oxyd

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 2601) gibt, mit Phenylhydrazin und Alkohol

im Druckrohr auf 100° erhitzt, die Verbindung  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \text{O} \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst.

No. 4569) (JAPP, MICHIE, Soc. **83**, 286, 307). Phenylhydrazin gibt beim Erwärmen mit Aconsäure [5-Oxo-furan-dihydrid-carbonsäure-(3), Syst. No. 2619] das Phenylhydrazon des  $\beta$ -Formyl-propionsäure-phenylhydrazids (S. 345) (REITTER, B. **27**, 3441; REI., BENDER, A. **339**, 374). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Aconsäuremethylester mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und Methylalkohol entsteht zunächst das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Formylbernsteinsäure- $\alpha$ -methylester- $\alpha'$ -phenylhydrazids (Syst. No. 2050) (REI.; REI., BE.), weiterhin 1-Phenyl-6-oxo-pyridazin-tetrahydrid-(1,4,5,6)-carbonsäure-(4)-phenylhydrazid

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CH} \text{---} \text{N} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3696) (REI., BE.; WISLICIENUS, BÖKLEN, REUTHIE, A. **363**, 358). Aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\gamma$ -pyron- $\beta$ -carbonsäure (Syst. No. 2619)

und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entstehen  $\delta$ -Oxo- $\beta, \xi$ -bis-phenylhydrazono-heptan (S. 180)

und die Verbindung  $\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \begin{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}$  (Syst. No. 4014) (FEIST, A. **257**,

292). Das Oxyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 2619) gibt, mit Phenyl-

hydrazin und Alkohol im Druckrohr auf 100° erhitzt, die Verbindung

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3636) (JAPP, MICHIE, Soc. **83**, 283, 296).

Isocarbopyrotitarsäure-äthylester [5-Oxo-2-methyl-4-acetyl-furandihydrid-carbonsäure-(3)-äthylester, Syst. No. 2620] gibt mit Phenylhydrazin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung die Verbindung  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{---} \text{CH} \end{smallmatrix} \right]_2$  (Syst. No. 4138) (KNORR, B. **22**, 160). Einw. von Phenylhydrazin auf Schleimsäuremonolacton s. S. 92.

Beim Mischen von Phenylhydrazin mit Brenzcatechincarbonat  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst. No. 2742) entsteht Brenzcatechin-O-carbonsäure-phenylhydrazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot$



$C_6H_4 \cdot OH$  (S. 287) (EINHORN, A. **300**, 144; Höchster Farbw., D. R. P. 92535; *Frdd.* **4**, 1110). Das Disulfid  $\begin{array}{c} OC \cdot CH : C \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad | \\ S \quad \quad S \end{array}$  (Syst. No. 2743) liefert, mit überschüssigem Phenyl-

hydrazin auf 130—180° erhitzt, die Verbindung  $\left[ C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup N=C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO-CH- \end{array} \right]_2$  (Syst. No. 4146)

(BAUMANN, FROMM, B. **30**, 113, 116). Phenylhydrazin gibt, mit Fluoran (Syst. No. 2751) zum gelinden Sieden erhitzt, die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4287) (R. MEYER, SAUL, B. **26**, 1272; vgl. GATTERMANN, B. **32**, 1132).

Beispiele für die Einwirkung von Verbindungen mit cyclisch gebundenen Stickstoffatomen. Phenylhydrazin reagiert mit [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) unter Bildung des Glutacondialdehyd-[2.4-dinitro-anil]-phenylhydrazons (S. 164) (ZINCKE, A. **330**, 371; Z., HEUSER, MÖLLER, A. **333**, 326). Phenylhydrazin liefert mit  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ - $\alpha'$ -lutidin (Syst. No. 3053) bei 150° salzsaures  $\gamma$ -Phenylhydrazino- $\alpha$ - $\alpha'$ -lutidin (Syst. No. 3447) (MARCKWALD, RUDZIK, B. **36**, 1118). Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin (Syst. No. 3077) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entsteht 2-Phenylhydrazino-chinolin (Syst. No. 3447) (EPHRAIM, B. **24**, 2818). 1-Chlor-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3089) gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 140° 1-Phenylhydrazino-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3447) (EPH., B. **25**, 2709). Phenylhydrazin wirkt auf 2.4.6-Trioxypyridin (Syst. No. 3157) unter Bildung von 4-Phenylhydrazino-2.6-dioxy-pyridin (Syst. No. 3447) ein (STOKES, v. PECHMANN, B. **19**, 2705). Bei kurzem Erhitzen von Maleinimid (Syst. No. 3202) mit Phenylhydrazin entsteht Maleinsäure-amid-phenylhydrazid (S. 274) (PLANCHER, RAVENNA, R. A. L. [5] **14** I, 216). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Isatin (Syst. No. 3206) mit salzsaurem

Phenylhydrazin entsteht Isatin- $\beta$ -phenylhydrazon  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \diagdown NH \end{array} \cdot CO$  (Syst.

No. 3206) (E. FISCHER, B. **17**, 577; vgl. SCHUNCK, MARCHLEWSKI, B. **28**, 543). Aus Isatin- $\alpha$ -anil (Syst. No. 3206) und Phenylhydrazin in Benzol entsteht das 2-Benzolazo-indoxyl bezw. Isatin- $\alpha$ -phenylhydrazon (Syst. No. 3448) (GEIGY & Co., D. R. P. 113981; *Frdd.* **6**, 580; SANDMEYER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 130; vgl. AUWERS, BOENNECKE, A. **381** [1911], 307). Phenylhydrazin verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Phthalimid (Syst. No. 3207) bei 120° primär zu Phthalsäure-amid-phenylhydrazid (S. 275) (DUNLAP, *Am. Soc.* **27**, 1095, 1103). Bei längerem und höherem Erhitzen entstehen hieraus viel  $\beta$ - $\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (N-Anilino-phthalimid, Syst. No. 3219) und wenig  $\alpha$ - $\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (2-Phenyl-1.4-dioxo-phthalazintetrahydrid, Syst. No. 3591) (DUNLAP, *Am. Soc.* **27**, 1095, 1104; vgl. HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 281); diese wurden deshalb auch direkt beim Erhitzen von Phenylhydrazin und Phthalimid unter verschiedenen Bedingungen erhalten (PELLIZZARI, G. **16**, 203; JUST, B. **19**, 1204; HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 287). Dioxindol (Syst. No. 3239) gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Alkohol Isatin- $\beta$ -phenylhydrazon (Syst. No. 3206) (HELLER, B. **37**, 948). O-Methyl-isatin  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown N \end{array} > C \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 3239) gibt mit

Phenylhydrazin in Benzol das 2-Benzolazo-indoxyl bezw. Isatin- $\alpha$ -phenylhydrazon (Syst. No. 3448) (HELLER, B. **40**, 1298; vgl. AUWERS, BOENNECKE, A. **381** [1911], 306). Phenylhydrazin wirkt auf 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin (Syst. No. 3426) unter Bildung von 4-Phenylhydrazino-2.6-dioxy-pyridin (Syst. No. 3447) ein (STOKES, v. PECHMANN, B. **19**, 2705). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-2-chlormethylat („Antipyrinchlorid“; Syst. No. 3465) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbad entsteht Phenylhydrazino-pyridin, das Phenylhydrazon des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolons-(5) (Syst. No. 3561) (MICHAELIS, KOBERT, B. **42**, 2765). 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) wird durch

Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin zu der Verbindung  $\left[ C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup N=C \cdot CH_3 \\ \diagdown CO-CH- \end{array} \right]_2$

(Syst. No. 4138) oxydiert (KNORR, B. **17**, 2044; A. **238**, 155, 168); hierbei entsteht auch wenig 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (BUCHKA, SPRAGUE, B. **22**, 2547 Anm. 2; **23**, 853). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-4-nitroso-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Phenylhydrazin und Alkohol entsteht  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-[ $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid] (Syst. No. 2049) (KNORR, MÜLLER, A. **328**, 67). 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (KNORR, B. **21**, 1203 Anm. 3; vgl. EIBNER, B. **36**, 2687). Beim Kochen von parabensaurem Phenylhydrazin (Syst. No. 3614) mit viel Wasser entsteht Oxalursäure-phenylhydrazid (S. 265) (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* **53**, 556). Allozan (Syst. No. 3627) wird von Phenylhydrazin in kalter wäßrig-alkoholischer Lösung unter Bildung von Benzol und Stickstoff zu Alloxantin (Syst. No. 3637) reduziert (PELLIZZARI, G. **17**, 255; B. **20** Ref., 811; vgl. auch SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* **53**, 557). Beim Versetzen einer siedenden wäßrigen Lösung

von Alloxan mit einer solchen von salzsaurem Phenylhydrazin entsteht neben andern Produkten Alloxan-phenylhydrazon  $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3627) (KÜHLING, *B.* **24**, 4141; **31**, 1972). Dieses entsteht auch, wenn an Stelle von Alloxan Alloxantin (Syst. No. 3637) verwendet wird (K., *B.* **24**, 4141). Beim Kochen von Rubazonsäure

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CH} : \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3774) mit 1 Mol.-Gew. Phenyl-

hydrazin in Eisessig entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (KNORR, *A.* **238**, 197; vgl. EIBNER, *B.* **36**, 2687).

Aus 1 Mol.-Gew. Cyanurchlorid (Syst. No. 3799) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther entsteht das 4.6-Dichlor-2-phenylhydrazono-1.3.5-triazindihydrid bzw. 4.6-Dichlor-2-phenylhydrazino-1.3.5-triazin (Syst. No. 3873); bei Anwendung von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin erhält man das 6-Chlor-2.4-bis-phenylhydrazono-1.3.5-triazintetrahydrid bzw. 6-Chlor-2.4-bis-phenylhydrazino-1.3.5-triazin (Syst. No. 3888); erhitzt man 4.6-Dichlor-2-phenylhydrazono-1.3.5-triazindihydrid und Phenylhydrazin im Druckrohr auf 100°, so entsteht das 2.4.6-Tris-phenylhydrazono-1.3.5-triazinhexahydrid bzw. 2.4.6-Tris-phenylhydrazino-1.3.5-triazin (Syst. No. 3889) (FRIES, *B.* **19**, 2059, 2060). Aus 1-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5) (Syst. No. 3872) in Alkohol und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 50° entsteht bei Gegenwart von Luft Brenztraubensäureanilid-phenylhydrazon (S. 340) (DIMROTH, LETSCHE, *A.* **335**, 97).

Beispiele für die Einwirkung von Verbindungen mit cyclisch gebundenen Sauerstoff-(bzw. Schwefel-)Atomen und Stickstoffatomen. Bei längerem Kochen

von 5-Methyl-isoxazol  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{HC} : \text{C}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{O}$  (Syst. No. 4192) mit Phenylhydrazin entsteht das

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bzw. 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3561) (CLAISEN, *B.* **42**, 67). Schüttelt man 1 Tl. Anthranil (Syst. No. 4195) mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 1 Tl. Eisessig, so erhält man 2-Hydroxylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon (Syst. No. 2066) (BUHLMANN, EINHORN, *B.* **34**, 3792; vgl. BAMBERGER, *B.* **42**, 1670). Läßt man gleiche Teile Anthranil und Phenylhydrazin mit oder ohne Wasserzusatz mehrere Tage stehen, so entsteht 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (Syst. No. 2064) (HELLER, *B.* **36**, 4184).  $\beta,\gamma$ -Benz-isothiazol (Syst. No. 4195) gibt beim Erhitzen mit 2 Tln. Phenylhydrazin 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2186).

Beim Erwärmen von „Acetylanthranil“  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4279) mit 1 Mol.-Gew.

Phenylhydrazin entsteht 3-Anilino-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

(Syst. No. 3568) (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3483). Beim Erwärmen von „Benzoylanthranil“ (Syst. No. 4283) mit Phenylhydrazin auf 200° entsteht 2-Benzamino-benzoesäure-phenylhydrazid (Syst. No. 2065) (A., SCH., GR., *B.* **35**, 3485). Beim Erhitzen von

5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$  (Syst. No. 4298) mit

Phenylhydrazin und Eisessig auf 100° entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3588), während bei der Reaktion der

Komponenten in warmem Alkohol  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure (Syst. No. 2049) entsteht (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1172, 1176). Beim Erwärmen von Isatosäureanhydrid

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht

Anthranilsäure-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid] (Syst. No. 2065) (v. MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] **33**, 21). Beim Erhitzen von salzsaurem Phenylthiuret  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C} : \text{NH} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4445)

mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol zum Sieden entsteht N-Phenyl-N'-anilinoquanylthioharnstoff (S. 291) (FROMM, VETTER, *A.* **356**, 190, 192; vgl. FANTL, SILBERMANN, *A.* **467** [1928], 277, 284), daneben wenig eines Isomeren (FR., V.). Phenylsenföloxyd

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4445) gibt mit Phenylhydrazin in siedender alkoholischer

Lösung neben anderen Produkten 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 295) (FROMM, HEYDER, *B.* **42**, 3803). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Isopersulfocycansäure (Xanthan-

wasserstoff)  $\text{HN} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{---} \text{CS} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4445) entstehen die Verbindungen

$C_6H_5 \cdot N \cdot CS \begin{array}{l} \diagup \\ HN \cdot CS \end{array} NH$  (Syst. No. 3888),  $C_6H_5 \cdot N \text{---} CS \begin{array}{l} \diagup \\ HN \cdot C(:NH) \end{array} NH$  (Syst. No. 3888) und  
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{---} S \begin{array}{l} \diagup \\ HN \cdot C(:NH) \end{array} S$  (Syst. No. 4445) (FROMM, SCHNEIDER, A. **348**, 174, 189). Aus

dem Hydrochlorid der Verbindung  $C_6H_5 \begin{array}{l} \diagup \\ CH_3 \end{array} N < C \begin{array}{l} \diagup \\ S \cdot S \end{array} N : C : NH$  (Syst. No. 4461) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in siedendem Alkohol entstehen  $\omega, \omega'$ -Dianilino-dithiobiuret (?) (S. 298) und die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \text{---} CS \begin{array}{l} \diagup \\ HN \cdot C(:NH) \end{array} NH$  (Syst. No. 3888) (FROMM, BAUMHAUER, A. **361**, 324).

2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_6H_5 \cdot N \text{---} Cl(C_6H_5) \begin{array}{l} \diagup \\ N = C(S \cdot CH_3) \end{array} S$  (Syst. No. 4510) liefert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in kaltem Alkohol  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -[phenylhydrazono-benzyl]-dithiocarbazinsäure-methylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$  (S. 307) (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, J. pr. [2] **67**, 211, 235). Phenylhydrazin bildet mit Diazoacetessigester  $C_6H_5O_3N_2$  (Syst. No. 4585) 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) und 1-Anilino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3899) (WOLFF, A. **325**, 157). Beim Erwärmen von N.N'-Diphenylglyoxal-diisoxim  $\left[ C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} O \\ \diagup \end{array} CH \right]_2$  (Syst. No. 4620) mit freiem Phenylhydrazin entstehen Phenylhydroxylamin und Glyoxalosazon (S. 154) (v. PECHMANN, B. **30**, 2877). Versetzt man die Benzollösung des Phenylfuroxans  $C_6H_5 \cdot C \text{---} CH \begin{array}{l} \diagup \\ N \cdot O \cdot N \end{array} O$  (Syst. No. 4625) mit Phenylhydrazin, so entsteht  $\omega$ -Oximino  $\omega$ -phenylhydrazino-acetophenon-oxim (S. 351) (WIELAND, SEMPER, A. **358**, 63). Phenylhydrazin liefert mit Furoxandicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 4645) beim Stehen in der Kälte  $\omega$ -Phenyl-carbazinsäureäthylester (S. 286) und das 5-Oxo-4-oximino-3-phenylhydrazono-isoxazolidin bezw. 5-Oxo-4-oximino-3-phenylhydrazino-isoxazolin (Syst. No. 4299) (WIELAND, GMELIN, A. **367**, 97).

### Biochemisches Verhalten.

Phenylhydrazin ist ein starkes Blutgift; es verändert die roten Blutkörperchen und zerstört den roten Blutfarbstoff unter Bildung von Methämoglobin und weiterer Zersetzungsprodukte (HOPPE-SEYLER, H. **9**, 34; HEINZ, Virchows Archiv f. pathologische Anatomie und Physiologie **122**, 112; LEWIN, Z. B. **42**, 120; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 783). Es bewirkt im tierischen Organismus bei oraler oder subcutaner Verabfolgung Störungen der Respiration, der Bewegungs- und Verdauungsorgane (GIBBS, REICHERT, Am. **13**, 289; LEWIN, Z. B. **42**, 138). Auf der Haut erzeugt es Juckreiz und Ekzeme (TOLLENS, A. **255**, 221 Anm.; E. FISCHER, vgl. LEWIN, Z. B. **42**, 107, 109). Giftwirkung auf niedere Lebewesen: LOEW, Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie **35**, 526.

### Verwendung.

In der Technik findet Phenylhydrazin Verwendung zur Darstellung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), aus dem vielgebrauchte Arzneimittel (z. B. Antipyrin, Pyramidon) sowie gewisse Azofarbstoffe (z. B. Eriochromrot) hergestellt werden. In der Praxis des Laboratoriums dient Phenylhydrazin zur Charakterisierung und zum Nachweis von Oxoverbindungen, besonders von Zuckern, durch Darstellung ihrer Phenylhydrazone bzw. Phenylsazone (vgl. Bd. I, S. 555, 557, 888). Verwendung des Phenylhydrazins zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff: LIEBERMANN, SEYEWETZ, B. **24**, 790. Verwendung zum Nachweis von Molybdän: SPIEGEL, MAASS, B. **36**, 513. Über Verwendung des Phenylhydrazins zu analytischen Zwecken vgl. auch J. SCHMIDT, Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie [Stuttgart 1907], S. 31–53.

### Analytisches.

Farbreaktion und Nachweis. Farbreaktion mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, Am. Soc. **30**, 1422. Erhitzt man eine Lösung von Phenylhydrazin mit einigen Tropfen wäßr. Formaldehydlösung und versetzt dann mit einigen Tropfen einer wäßr. Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht eine blaue Färbung, die auf Zusatz von konz. Kalilauge dunkelblau wird (SIMON, C. r. **126**, 483; Bl. [3] **19**, 299; vgl. LEWIN, Z. B. **42**, 117 Anm.). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung von essigsäurem oder salzsäurem Phenylhydrazin mit einer alkoh. Lösung von 2.4-Dinitro-benzaldehyd im Wasserbade entsteht ein blutroter, in Wasser unlöslicher Niederschlag von 2.4-Dinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (SACHS, KEMPF, B. **35**, 1230). Erwärmt man 5 cem einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin, 2 g Natriumacetat

in 15 ccm Wasser und 1,5 g Salzsäure (D: 1,124) mit 10 ccm Traubenzuckerlösung (1:100) in siedendem Wasserbade, so beginnt nach ca. 10 Minuten die Ausscheidung gelber Nadeln des Phenylglykosazons, dessen Menge bei weiterem Erhitzen zunimmt (LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. III [Berlin 1923], S. 890).

**Quantitative Bestimmung.** Man vermischt eine Lösung von Phenylhydrazin mit heißer FEHLINGScher Lösung und mißt den entwickelten Stickstoff; 1 g salzsaures Phenylhydrazin entwickelt 154,63 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm (STRACHE, *M.* 12, 526). — Man versetzt Phenylhydrazin bzw. dessen Salze mit titrierter Silbernitratlösung, Ammoniak und Natronlauge und bestimmt das überschüssige Silber volumetrisch durch Cyankalium (DENGES, *A. ch.* [7] 6, 427). — Man erhitzt am Kühler etwa 0,2 g salzsaures Phenylhydrazin mit 60 ccm einer Arsensäurelösung (125 g Arsensäure, 450 g Wasser und 150 g konz. Salzsäure, mit Eisessig zu 1 l aufgefüllt), läßt dann erkalten, verdünnt mit 200 ccm Wasser, versetzt mit Natron bis zur alkal. Reaktion mit Phenolphthalein, säuert mit Salzsäure an, versetzt die kalte Lösung nacheinander mit 60 ccm kaltgesättigter Natriumdicarbonatlösung und etwas Stärkelösung und titriert die gebildete arsenige Säure mit  $n_{10}$ -Jodlösung; 1 Tl.  $As_2O_3$  entspricht 0,5454 Tln. Phenylhydrazin (CAUSSE, *C. r.* 125, 712; *B.* [3] 19, 148). Nach E. v. MEYER (*J. pr.* [2] 36, 115) kann Phenylhydrazin in stark verdünnter Lösung mit Jod titriert werden (vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* 341, 152).

Bestimmung des Phenylhydrazinrestes in Hydrazonen und Osazonen durch Kochen derselben mit titrierter Salzsäure und Bestimmung der freibleibenden Salzsäure mit verd. Natronlauge; GRIMALDI, *C.* 1903 I, 97.

#### *Additionalle Verbindungen des Phenylhydrazins.*

**Verbindung mit Glyoxim** (Bd. I, S. 761)  $C_6H_5N_2 + C_2H_4O_2N_2$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Glyoxim mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (POLONOWSKY, *B.* 21, 183). — Blättchen (aus Alkohol). F: 110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther. Löslich in konz. Natronlauge; die Lösung scheidet beim Erwärmen Phenylhydrazin ab.

**Verbindung**  $C_{27}H_{33}O_6N_6P = C_6H_5O_6P + 3C_6H_5N_2$  s. Bd. III, S. 614.

**Verbindung mit Oxalelessigsäure-diäthylester** (Bd. III, S. 782)  $C_6H_5N_2 + C_8H_{12}O_5$ . Vgl.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Syst. No. 2050.

**Verbindung mit Äthoxyoxalelessigsäurediäthylester** (Bd. III, S. 882)  $C_6H_5N_2 + C_{10}H_{16}O_6$ . Vgl.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -äthoxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Syst. No. 2057.

**Verbindung mit Triphenylcarbinol** (Bd. VI, S. 713)  $C_6H_5N_2 + C_{19}H_{16}O$ . *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Komponenten oder durch Einw. von Phenylhydrazin auf Triphenylbrommethan (Bd. V, S. 704) bei Gegenwart von Wasser (TSCITSCHIBABIN, *B.* 35, 4008). — Kristalle (aus Äther oder Benzol). F: 86°. Oxydiert sich langsam an der Luft.

**Verbindung mit  $\beta$ -Naphthochinon-dioxim** (Bd. VII, S. 718)  $C_6H_5N_2 + C_{10}H_8O_2N_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthochinon-dioxim, gelöst in Alkohol, und Phenylhydrazin bei höchstens 50° (POLONOWSKY, *B.* 21, 184). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 105° und schmilzt bei 138°.

**Verbindung mit  $\beta$ -Benzildioxim** (Bd. VII, S. 761)  $C_6H_5N_2 + C_{14}H_{12}O_2N_2$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von  $\beta$ -Benzildioxim mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (POLONOWSKY, *B.* 21, 183; vgl. MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* 22 II, 189). — Nadeln. F: 149—150° (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther (P.). Wird von konz. Schwefelsäure in  $\beta$ -Benzildioxim und Phenylhydrazin zerlegt (P.).

**Verbindung mit Albapidin** (Bd. VII, S. 910)  $2C_6H_5N_2 + C_{25}H_{32}O_8(?)$  s. S. 116.

**Verbindung mit Benzoylglyoxylsäure-äthylester** (Bd. X, S. 813)  $C_6H_5N_2 + C_{11}H_{10}O_4$ . Vgl.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-benzoylessigsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Syst. No. 2049.

#### *N-Metallderivate des Phenylhydrazins.*

**Natriumphenylhydrazin**  $C_6H_5 \cdot NNa \cdot NH_2$ . *B.* Man fügt zu 2 At.-Gew. Natriumstaub in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln 3 Mol.-Gew. frisch destilliertes Phenylhydrazin und erhitzt nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung im Wasserstoffstrom kurze Zeit auf 160°; darauf destilliert man im luftverdünnten Raum das gebildete Anilin und saugt sofort Benzol auf das zurückgebliebene Natriumphenylhydrazin (NEUBERG, FEDERER, *B.* 38, 867; vgl. MICHAELIS, *A.* 252, 267). Beim Behandeln von Natriumamid mit einer verd. Lösung von Phenylhydrazin in Benzol bei 40° (TITHERLEY, *Soc. T.* 1, 462). Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Benzol und Toluol (Tl.). Zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an und zerfließt (M.). Wird von Wasser in NaOH und Phenylhydrazin zerlegt (M.). Äthylbromid wirkt lebhaft ein und erzeugt  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ ; analoge Verbindungen entstehen mit homologen Alkylhalogeniden (M., PHILIPS, *A.* 252, 270). Gibt

mit Äthylbromid  $\alpha,\alpha'$ -Äthyl-bis-phenylhydrazin (S. 72) (M., BURCHARD, A. 254, 116). Mit Trimethylenbromid (Bd. I, S. 110) entsteht 1-Phenyl-pyrazolidin (Syst. No. 3460) (M., LAMPE, A. 274, 317). Gibt mit Acetylchlorid  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-phenylhydrazin (S. 245), mit Essigsäureanhydrid  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) (M., SCHMIDT, A. 252, 302). Mit Benzoylchlorid entstehen  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 250),  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255) und  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (S. 261) (M., SCHM.). — Phenylhydrazin-N-N'-bis-magnesiumbromid  $C_6H_5 \cdot N(MgBr) \cdot NH \cdot MgBr \cdot B$ . Durch Einw. von Phenylhydrazin auf eine äther. Äthylmagnesiumbromid-Lösung oder auf eine äther. Äthylbromid-Lösung in Gegenwart von Magnesium neben Äthan (MEUNIER, C. r. 136, 759; *Bll.* [3] 29, 315). Unlöslich in Äther. Wird durch Wasser und Alkohol unter Rückbildung von Phenylhydrazin zersetzt.

*Salze des Phenylhydrazins mit anorganischen Säuren.*

$C_6H_5N_2 + HF$ . Blättchen. Schmilzt gegen 166—167° unter Zersetzung (THIEME, A. 272, 211). Gibt beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Abspaltung von Phenylhydrazin das saure Salz (TH.). —  $C_6H_5N_2 + 2 HF$ . Nadeln. Sublimiert zum Teil unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (TH.). —  $2 C_6H_5N_2 + HCl$ . B. Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylchlorid auf eine stark abgekühlte ätherische Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (ALLAIN-LE CANU, C. r. 129, 106). Aus Phenylhydrazin und Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur (SCHMITZ-DUMONT, Ch. Z. 21, 511). Nadeln. F: 225° (Zers.); schwer löslich in Äther, leicht in Wasser, löslich in Alkohol; die wäßr. Lösung rötet Lackmus (A.-LE C.). Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Erwärmen in das Salz  $C_6H_5N_2 + HCl$  über (SCH.-D.). —  $C_6H_5N_2 + HCl$ . B. Beim Neutralisieren von Phenylhydrazin mittels Salzsäure (E. FISCHER, A. 190, 83). Aus Phenylhydrazin und Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme (SCHMITZ-DUMONT, Ch. Z. 21, 511; vgl. BRUNNER, EIERMANN, B. 31, 1406). Blättchen (aus Alkohol). F: 240° (BROCHE, J. pr. [2] 50, 114); schmilzt bei 243—246° unter Bräunung (AUTENRIETH, B. 29, 1656); sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (E. FI.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (AU.). Wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Salzsäure gefällt (E. FI.). —  $2 C_6H_5N_2 + HBr$ . B. Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylbromid auf eine stark abgekühlte ätherische Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (A.-LE C., C. r. 129, 105). Beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Bromwasserstoff in eine äther. Lösung von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (LOCKEMANN, WEINIGER, B. 41, 3107). Nadeln (nicht ganz rein). F: 183° (Lo., W.). Aus der alkoh. Lösung wird durch Äther das Salz  $C_6H_5N_2 + HBr$  gefällt (Lo., W.). —  $5 C_6H_5N_2 + 3 HBr$ . B. Aus Phenylhydrazin und Brom in absol. Äther (Lo., W., B. 41, 3106). Krystallinischer Niederschlag. F: 194—197°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Aus der alkoh. Lösung wird durch Äther das Salz  $C_6H_5N_2 + HBr$  gefällt. —  $C_6H_5N_2 + HBr$ . B. Beim Einleiten von überschüssigem Bromwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung von Phenylhydrazin (Lo., W., B. 41, 3107). Beim Versetzen von alkoh. Phenylhydrazinlösung mit Bromwasserstoffsäure (BROCHE, J. pr. [2] 50, 113). Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol durch Äther). F: 218° (Lo., W.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Ligroin, Benzol, unlöslich in Äther (BROCHE; BALBIANO, G. 16, 138). —  $2 C_6H_5N_2 + HI$ . B. Beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Jodwasserstoff in eine äther. Lösung von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (Lo., W., B. 41, 3105). Nadelchen (aus Alkohol + Äther). F: 132°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $5 C_6H_5N_2 + 3 HI$ . B. Aus Jod und Phenylhydrazin in absol. Äther (Lo., W., B. 41, 3103). Blättchen. F: 137°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Aus der Lösung in Alkohol wird durch Äther das Salz  $C_6H_5N_2 + HI$  gefällt. —  $C_6H_5N_2 + HI$ . B. Durch Einleiten von überschüssigem Jodwasserstoff in eine kalte Lösung von Phenylhydrazin in absol. Äther (Lo., W., B. 41, 3105). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

$2 C_6H_5N_2 + SO_2$ . B. Aus dem Salz  $C_6H_5N_2 + SO_2$  beim Liegen an der Luft (E. FISCHER, A. 190, 125; MICHAELIS, RUHL, B. 23, 475). Tafelchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (M., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (M., R.). Ist unbeständig; beim Kochen mit Wasser entstehen Phenylhydrazin und Schwefeldioxyd (E. FI.). —  $C_6H_5N_2 + SO_2$ . B. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Phenylhydrazin in Äther (E. FI., A. 190, 124) oder in kaltem Benzol (M., R., B. 23, 475). Krystallinischer Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen in Thionylphenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : SO$  (Syst. No. 2067) und Wasser (M., R.). —  $C_6H_5N_2 + H_2SO_3$ . Blättchen. B. Aus essigsaurem Phenylhydrazin mit Natriumsulfit (THIEME, A. 272, 209). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 94° unter Zersetzung. —  $2 C_6H_5N_2 + H_2SO_4$ . Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (E. FI., A. 190, 84). —  $C_6H_5N_2 + HO \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . Nadeln. Schmilzt gegen 124°; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (PAAL, KRETSCHMER, B. 27, 1244). —  $2 C_6H_5N_2 + H_2S_2O_3$ . Blättchen. Schmilzt gegen 113° unter Zersetzung; leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (TH., A. 272, 209). —

$2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_4$ . *B.* Durch Zusatz von Phenylhydrazin zu einer konz. Lösung von Selensäure in Alkohol (GÜTHER, *Z. a. Ch.* **32**, 258). Farblose Nadeln. Löslich in heißem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach Zusatz von etwas Salzsäure sich beim Aufkochen rötet und schließlich quantitativ Selen abscheidet.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{HNO}_3$ . Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung gegen  $145^\circ$ ; außerordentlich leicht löslich in Wasser (THIEME, *A.* **272**, 210). —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3$ . Blättchen. F:  $121^\circ$ ; leicht löslich in Wasser und Alkohol (MICHAELIS, OSTER, *A.* **270**, 133). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3$ . Blätter. F:  $118^\circ$ ; leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., O., *A.* **270**, 133). —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ . *B.* Aus Orthophosphorsäure (D: 1,7) und viel Phenylhydrazin beim Erwärmen (RAIKOW, SCHARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 279). Beim Vermischen konz. wäßr. Lösungen von Dinatriumphosphat und essigsaurem Phenylhydrazin (THIEME, *A.* **272**, 210). Blättchen. Schmilzt gegen  $155^\circ$  unter Zersetzung, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (TH.); unlöslich in Äther; verändert sich nicht beim Stehen mit Äther oder Kochen mit Wasser (R., SCHT.). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und viel Orthophosphorsäure beim Erwärmen (R., SCHT., *Ch. Z.* **25**, 279). Krystallinisch. Verwandelt sich beim Kochen mit viel Wasser zur Hälfte in das vorangehende Salz. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{HPO}_3$  (im Vakuum getrocknet). *B.* Beim Schütteln einer kalten konzentrierten wäßrigen Lösung von Metaphosphorsäure mit überschüssiger ätherischer Phenylhydrazinlösung (SCHLÖMANN, *B.* **26**, 1021). Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Mitteln. —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ . *B.* Beim Eintragen einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in eine äther. Suspension von 1 Mol.-Gew. Phosphorpentoxyd (TH., *A.* **272**, 213). Feinkörnige Masse. Schmilzt bei  $242\text{--}248^\circ$  unter Zersetzung.

*Salze des Phenylhydrazins mit organischen Verbindungen sauren Charakters, soweit sie in diesem Handbuche vor Phenylhydrazin abgehandelt sind.*

Salz des Dinitromethans (Bd. I, S. 77)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . Gelbe Nadelchen. Schmilzt bei  $101^\circ$  unter Gasentwicklung (DUDEN, *B.* **26**, 3007). — Verbindung des Phenylhydrazins mit Glyoxim (Bd. I, S. 761)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  s. S. 107.

Salz der Ameisensäure (Bd. II, S. 8)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$ . Krystalle (aus Äther). Schmilzt bei  $89\text{--}90^\circ$  unter Bräunung; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther (DE VRIES, *B.* **27**, 1521). — Salze der Essigsäure (Bd. II, S. 96):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Tafeln (aus Chloroform). F:  $68\text{--}69^\circ$  (DE VRIES, HOLLEMAN, *R.* **10**, 228),  $68\text{--}70^\circ$  (AUTENRIETH, *B.* **34**, 180). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform (DE V., H.). Unbeständig (DE V., H.). Geht beim Erhitzen auf  $80\text{--}90^\circ$  in  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) über (AU., *B.* **34**, 173). — Salz der Nitroessigsäure (Bd. II, S. 225)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$ . Blättchen. F:  $58^\circ$  (Zers.) (STEINKOPF, *B.* **42**, 3929). — Salz der Isovaleriansäure (Bd. II, S. 309)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Nadeln. F:  $40\text{--}43^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Wasser unter teilweiser Dissoziation; geht beim Erhitzen in  $\beta$ -Isovaleryl-phenylhydrazin (S. 248) über (AU., *B.* **34**, 172, 180). — Salz der n-Amylpropionsäure (Bd. II, S. 487)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Nadeln (aus Benzol). F:  $96^\circ$  (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **29**, 655; M., D. R. P. 132802; *C.* **1902** II, 169). — Salz der Oxalsäure (Bd. II, S. 502)  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Blättchen (aus Wasser). F:  $176^\circ$  (Zers.) (CURTIUS, DARAPSKY, BOCKMÜHL, *B.* **41**, 356),  $180^\circ$  (HENLE, SCHUPP, *B.* **38**, 1372 Anm.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol, Äther und anderen Mitteln (E. FISCHER, *A.* **190**, 85; HE., SCH.). — Salz der Tricarballoylsäure (Bd. II, S. 815)  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Tafelchen. F:  $180^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und in Äther (MANUELLI, DE RIGHI, *G.* **29** II, 155).

Salz der Rhodanwasserstoffsäure (Bd. III, S. 140). Farblose Blättchen. Schwer löslich in Wasser (E. FISCHER, BESTHORN, *A.* **212**, 324). — Salz der Glykolsäure (Bd. III, S. 228). Sechseckige Tafeln. F:  $100\text{--}101^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol (NEF, *A.* **357**, 223). — Salz der dl-Milchsäure (Bd. III, S. 268)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . Krystalle (aus Chloroform). F:  $102\text{--}103^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Chloroform (DE VRIES, *B.* **27**, 1522). — Salz der d-Weinsäure (Bd. III, S. 481).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $118\text{--}119^\circ$  (Zers.); 1 Teil löst sich in 4 Teilen Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Äther; färbt sich an der Luft gelb (CAUSSE, *Bl.* [3] **15**, 661). Beim Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung des Salzes mit Kalilauge entsteht das Salz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$  (S. 112) (CAU.). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{HCl}$ . Krystalle. Färbt sich an der Luft gelb (CAU., *Bl.* [3] **15**, 664). — Salz der Dioxymaleinsäure (Bd. III, S. 540)  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Tafeln. Schmilzt gegen  $140^\circ$ ; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (FENTON, *Soc.* **69**, 548). — Salz der Citronensäure (Bd. III, S. 556)  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadelchen (aus Wasser). Bräunt sich an der Luft; F:  $102^\circ$ ; ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther (DE VRIES, *B.* **28**, 2612).

Salz der  $\alpha$ -Diurethano-propionsäure (Bd. III, S. 614)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ . Krystalle. F:  $125^\circ$  (Zers.); löslich in Alkohol und kaltem Wasser; spaltet sich in siedender

wäßriger Lösung in Brenztraubensäurephenylhydrazon und Urethan, ebenso in der Kälte, wenn auch langsamer (SIMON, *C. r.* **142**, 892; *A. ch.* [8] **8**, 482). — Salz der Diureidomalonsäure (Uroxansäure) (Bd. III, S. 767)  $C_6H_8N_2 + C_5H_8O_6N_4$ . Täfelchen. Färbt sich bei ca. 120° gelb und schmilzt bei 130—132° unter Zersetzung; ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther; geht beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in das Mono-phenylhydrazinsalz des Mesoxalsäurephenylhydrazons (Syst.No.2050) über (BEHREND, SCHULTZ, *A.* **365**, 28). — Salz des Oxalessigsäure-diäthylesters (Bd. III, S. 782)  $C_6H_8N_2 + C_6H_{12}O_5$ . Vgl. hierzu  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Syst. No. 2050. — Salz der  $\gamma$ -Diacetbernsteinsäure (Bd. III, S. 840)  $2C_6H_8N_2 + C_8H_{10}O_6$ . Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther (KNORR, *A.* **293**, 104). — Verbindung mit Äthoxy-oxalessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 882)  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_{16}O_6$ . Vgl. hierzu  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -äthoxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Syst. No. 2057. — Salz der 3-Methylsäure-hexanol-(3 oder 4)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 883)  $2C_6H_8N_2 + C_8H_{10}O_6$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* **69**, 534).

Salz des Phenyl-dinitromethans (Bd. V, S. 343)  $C_6H_8N_2 + C_7H_6O_4N_2$ . *B.* Beim Mischen wäßr. Lösungen äquimolekularer Mengen von Phenyl-dinitromethankalium und Phenylhydrazin-hydrochlorid (PONZIO, CHARRIER, *G.* **38** I, 653). Gelbe Blättchen. F: 87°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

Salz des Phenols (Bd. VI, S. 110)  $C_6H_8N_2 + C_6H_6O$ . *B.* Beim innigen Mischen von geschmolzenem Phenol und Phenylhydrazin (CIUSA, BERNARDI, *R. A. L.* [5] **18** I, 692). Krystalle (aus Petroläther). F: 42°. Löslich in organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser. Ist in Benzollösung stark dissoziiert. — Salz des Pentachlorphenols (Bd. VI, S. 194)  $C_6H_8N_2 + C_6HOCl_5$ . Nadeln. F: 114—115° (JAMBON, *Bl.* [3] **23**, 829). — Salz der Pikrinsäure (Bd. VI, S. 265)  $C_6H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; verpufft bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung (E. FISCHER, *A.* **190**, 85). — Salz des *m*-Kresols (Bd. VI, S. 373)  $C_6H_8N_2 + C_7H_8O$ . Nadelchen (aus Petroläther). F: 36—37°; ziemlich leicht löslich in kalten organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther, unlöslich in Wasser; ist in Benzollösung stark dissoziiert (CI., BE., *R. A. L.* [5] **18** I, 692). — Salz des 2.4.6-Trinitro-*m*-kresols (Bd. VI, S. 387)  $C_6H_8N_2 + C_7H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (Zers.) (MALDOTTI, *G.* **30** II, 369). — Salz des *p*-Kresols (Bd. VI, S. 389)  $C_6H_8N_2 + C_7H_8O$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 26°; löslich in organischen Mitteln (CI., BE., *R. A. L.* [5] **18** I, 693). — Salz des [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethans (Bd. VI, S. 415)  $C_6H_8N_2 + C_8H_8O_5N_2$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethans und Phenylhydrazin-hydrochlorid in wäßr. Lösung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **38** I, 654). Gelbe Blättchen. F: 79°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Salz des  $\alpha$ -Naphthols (Bd. VI, S. 596). F: 26°; sehr unbeständig (CI., BE., *R. A. L.* [5] **18** I, 693). — Salz der Mono- $\alpha$ -naphthyl-phosphorsäure (Bd. VI, S. 610)  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_9O_3P$ . Pulver. F: 83° (KUNZ, *B.* **27**, 2561). — Salze der Mono- $\alpha$ -naphthyl-phosphorsäure (Bd. VI, S. 610). Neutrales Salz  $2C_6H_8N_2 + C_{10}H_9O_4P$ . F: 147—148° (KV.). — Saures Salz  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_9O_4P$ . Blättchen. F: 188° (KV.). — Salz des  $\beta$ -Naphthols (Bd. VI, S. 627)  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_8O$ . Schuppen (aus Benzol + Petroläther). F: 62—63°. Weit beständiger als das Salz des  $\alpha$ -Naphthols; in Benzollösung stark dissoziiert (CI., BE., *R. A. L.* [5] **18** I, 693). — Salz der Di- $\beta$ -naphthyl-phosphorsäure (Bd. VI, S. 647)  $C_6H_8N_2 + C_{20}H_{15}O_4P$ . Blättchen. F: 183°; löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (KV., *B.* **27**, 2565).

Verbindung mit Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713)  $C_6H_8N_2 + C_{19}H_{18}O$  s. S. 107.

Salz des Brenzcatechins (Bd. VI, S. 759)  $2C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$ . Nadeln (aus Benzol). F: 63° (CIUSA, BERNARDI, *R. A. L.* [5] **18** I, 694). — Salz des Resorcins (Bd. VI, S. 796)  $2C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$ . *B.* Beim Verreiben von Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (BAEYER, KOCHENDÖRFER, *B.* **22**, 2195) in Gegenwart von Benzol (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 108 Anm.). Nadeln (aus Benzol). F: 76° (B., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol (B., K.). — Salz des Hydrochinons (Bd. VI, S. 836)  $2C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$ . Tafeln (aus Benzol). F: 70—71°; löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Ligroin. Färbt sich an der Luft gelb (SEYEWETZ, *C. r.* **113**, 265). — Salz des Orcins (Bd. VI, S. 882)  $2C_6H_8N_2 + C_7H_8O_2$ . Blättchen. F: 61—62°; sehr leicht löslich in heißem Benzol, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Benzol; färbt sich an der Luft gelb (SEY., *C. r.* **113**, 265). — Salz des Phloroglucins (Bd. VI, S. 1092)  $3C_6H_8N_2 + C_6H_6O_3$ . *B.* Man löst Phloroglucin in wenig absol. Alkohol, gibt 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin hinzu und läßt 24 Stdn. unter Licht- und Luftabschluß stehen (BAEYER, KOCHENDÖRFER, *B.* **22**, 2190). Unbeständige Warzen. Schmilzt bei 78—83°. Geht bei 4—6-tägigem Stehen mit Alkohol in geschlossenem Gefäß in 3.5-Bis-phenylhydrazino-phenol (Syst. No. 2078) über.

Verbindung des Phenylhydrazins mit  $\beta$ -Naphthochinondioxim (Bd. VII, S. 748)  $C_6H_5N_2 + C_{10}H_8O_2N_2$  s. S. 107. — Verbindung des Phenylhydrazins mit  $\beta$ -Benzildioxim (Bd. VII, S. 761)  $C_6H_5N_2 + C_{14}H_{12}O_2N_2$  s. S. 107.

Verbindung mit Albaspidin (Bd. VII, S. 910)  $2 C_6H_5N_2 + C_{25}H_{32}O_8$  (?) s. S. 116.

Salz der Chloranilsäure (Bd. VIII, S. 379)  $2 C_6H_5N_2 + C_6H_2O_4Cl_2$ . Farblose Form. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 2,45 g Chloranilsäure in 150 g absol. Alkohol in eine Lösung von 2,16 g Phenylhydrazin in 20 ccm absol. Alkohol (IMBERT, DESCOMPS, *Bl.* [3] 21, 72). Farblose Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bei Einwirkung von 90 vol.-%igem Alkohol entsteht die violettbraune Form. Violettbraune Form. *B.* Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloranilsäure in 80 vol.-%igem Alkohol wird tropfenweise zu einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in 80 vol.-%igem Alkohol gefügt (D., *C. r.* 127, 665). Violettbraune Prismen. — Salz der Bromanilsäure (Bd. VIII, S. 382)  $2 C_6H_5N_2 + C_6H_2O_4Br_2$ . Hellrote Form. *B.* Eine Lösung von 3,34 g Bromanilsäure in 150 ccm absol. Alkohol wird mit einer Lösung von 2,16 g Phenylhydrazin in 20 ccm absol. Alkohol behandelt (D., *Bl.* [3] 21, 367). Hellroter voluminöser Niederschlag. Braunviolette Form. *B.* Bei Einw. von 90 vol.-%igem Alkohol auf die hellrote Form (D., *Bl.* [3] 21, 367). Braunviolette Prismen.

Salz der  $\beta$ -Campholensäure (Bd. IX, S. 69)  $C_6H_5N_2 + C_{10}H_{16}O_2$ . Nadeln (aus Benzol). *F.* 48,5–49,5°; unlöslich in Wasser (ALVISI, *G.* 23 I, 341). — Salz der Benzoesäure (Bd. IX, S. 92). *F.* 81–82°; zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Benzoesäure, Ammoniak und Anilin (FREER, *A.* 293, 335). — Salz der Benzenyldioxytetrazotsäure (Bd. IX, S. 331)  $C_6H_5N_2 + C_7H_5O_2N_4$ . Nadeln (aus Alkohol). Verpufft bei 90° (LOSSEN, GRONEBERG, *A.* 297, 337). — Salz der 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376)  $C_6H_5N_2 + C_7H_5O_4N$ . Gelbliche Nadelchen. *F.* 142–143°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther (VANINO, *B.* 30, 2005). — Salz der 3-Nitro-benzenyldioxytetrazotsäure (Bd. IX, S. 388)  $C_6H_5N_2 + C_7H_5O_4N_5 + H_2O$ . Nadeln. *F.* ca. 130° (Zers.) (LOSSEN, NEUBERT, *A.* 263, 91). — Salz der Phenäthyloxytetrazotsäure (Bd. IX, S. 447)  $C_6H_5N_2 + C_8H_8ON_4$  s. Bd. IX, S. 447. — Salz der Hydrozimsäure (Bd. IX, S. 508). Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.* 57°; äußerst leicht löslich in Benzol (LIEBERMANN, *B.* 24, 1107). — Salz der gewöhnlichen Zimsäure (trans-Zimsäure, Bd. IX, S. 573)  $C_6H_5N_2 + C_9H_8O_2$ . Nadeln (aus Wasser). *F.* 110°; schwer löslich in Benzol (LIE., *B.* 24, 1106). — Salz der Allozimsäure (cis-Zimsäure, Bd. IX, S. 591)  $C_6H_5N_2 + C_9H_8O_2$ . Blättchen oder Nadeln (aus Benzol-Ligroin). *F.* 74° (LIE., *B.* 24, 1106). Salz der 2-Nitro- $\alpha$ -phenyl-trans-zimtsäure (Bd. IX, S. 694)  $C_6H_5N_2 + C_9H_7O_4N$ . Gelbe, höchst unbeständige Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 97–103° (BAKUNIN, PARLATI, *G.* 36 II, 276). — Salz der 4-Chlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 816)  $2 C_6H_5N_2 + C_6H_2O_4Cl$ . Nadeln. *F.* 148° (v. MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1895). — Salz der Jodterephthalsäure (Bd. IX, S. 850)  $2 C_6H_5N_2 + C_6H_4O_4I$ . *B.* Entsteht bei Behandlung von Jodosoterephthalsäure (Bd. IX, S. 850) mit überschüssigem Phenylhydrazin (ABBES, *B.* 26, 2952). Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Salz der Salolphosphorsäure (Bd. X, S. 79)  $C_6H_5N_2 + C_{13}H_{11}O_6P$ . Nadeln. *F.* 141° (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* 31, 2176). — Salz der Äthyl-phenacyl-malonsäure (Bd. X, S. 870)  $2 C_6H_5N_2 + C_{13}H_{14}O_5$ . Weißer krystallinischer Niederschlag. *F.* 113° (Zers.) (EIJKMAN, *C.* 1904 I, 1259). — Salz der Cyclobutan-dioxyalsäure-(1.3) (Bd. X, S. 898)  $2 C_6H_5N_2 + C_8H_8O_6$ . Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). *F.* 194°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (KALTWASSER, *B.* 29, 2275). — Salz der Cyclobutandithion-(3.4)-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) (Bd. X, S. 939)  $4 C_6H_5N_2 + C_8H_4O_8S_2$ . *B.* Durch Kochen des Tetraäthylesters der Cyclobutandithion-(3.4)-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) (Bd. X, S. 939) mit Phenylhydrazin in Alkohol (WENZEL, *B.* 34, 1049). Blättchen. — Salz des 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylesters (Bd. X, S. 1046)  $2 C_6H_5N_2 + C_{12}H_{12}O_8$ . *B.* Aus 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester und Phenylhydrazin in der Kälte oder bei 1-stdg. Kochen von Tetraoxyterephthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 585), gelöst in Alkohol, mit Phenylhydrazin (BÖNIGER, *B.* 22, 1290). Goldgelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F.* 134°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Salz der Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 2). Blättchen (aus Wasser). *F.* 130–131°; löslich in heißem Wasser, warmem Alkohol, unlöslich oder sehr wenig löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (ESCALES, *B.* 18, 895). — Salz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 8)  $C_6H_5N_2 + C_6H_5O_4NS$ . Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). *F.* 131°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Chloroform; beim Behandeln mit Salzsäure entsteht 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-phenylhydrazid (Syst. No. 2067) (LAMPRICT, *A.* 278, 247). — Salz der p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 9)  $C_6H_5N_2 + C_7H_8O_2S$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.* 159–160° (unkorr.) (Zers.) (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] 56, 218), 160–165° (KOHLER, REIMER, *Am.* 31, 180; vgl. auch R., *Bryn Mawr Coll. Monogr.* 1, No. 2, S. 27). Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, heißem Wasser und Eisessig (HÄ.). — Salz der 4-Azido-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 80)  $C_6H_5N_2 + C_6H_5O_3N_3S +$



$H_2O$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und 4-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) in Wasser, neben anderen Produkten (GRIESS, *B.* 20, 1529). Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Verpufft beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Wird durch heiße Salzsäure nicht angegriffen; Kalilauge spaltet in Phenylhydrazin und 4-Azido-benzol-sulfonsäure-(1). — Salz der 4-Azido-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 171)  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_7O_3N_3S$ . *B.* Aus 4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und Phenylhydrazin in Wasser, neben anderen Produkten (GRIESS, *B.* 20, 1530). Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser, fast unlöslich in Äther und Chloroform. Verpufft beim Erhitzen. — Salz der  $\alpha$ -Naphthalinthiosulfonsäure (Bd. XI, S. 171)  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_8O_2S_2$ . Nadeln (TRÖGER, LINDE, *Ar.* 239, 139). — Salz der  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonsäure (Bd. XI, S. 190)  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_8O_2S_2$ . Krystalle (TR., LL., *Ar.* 239, 139).

Salz der Phenyl-dithiocarbamidsäure (Bd. XII, S. 415)  $C_6H_8N_2 + C_7H_7NS_2$ . *B.* Aus Anilin, Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff in äther. Lösung (LOSANITSCH, *B.* 40, 2975). Nadeln. F: 82°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit Säure entsteht Phenylsenfö. — Salz des Mucocoxychlorsäure-anils (Bd. XII, S. 540)  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_8O_3NCl + H_2O$ . *B.* Aus salzsaurem Phenylhydrazin und Mucocoxychlorsäure-anil, gelöst in verd. Natriumacetatlösung (HILL, PALMER, *Am.* 9, 169). Krystallinisch. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Salz des Mucocoxybromsäure-anils (Bd. XII, S. 540)  $C_6H_8N_2 + C_{10}H_8O_3NBr + H_2O$ . Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem; leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (HILL, PALMER, *Am.* 9, 159). — Salz des N-Nitroso-N-phenyl-glycins (Bd. XII, S. 583)  $C_6H_8N_2 + C_8H_8O_3N_2$ . Blätter (aus Alkohol). F: 124°; ziemlich schwer löslich in Alkohol (O. FISCHER, *B.* 32, 249). — Salz der N-Nitroso-N-benzyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 1072)  $C_6H_8N_2 + C_7H_8O_4N_2S$ . Nadeln. In kaltem Wasser mäßig löslich; explosiv (PAAL, LOWTSCHE, *B.* 30, 876). — Salz der [4-Amino-phenyl]-dithiocarbamidsäure (Bd. XIII, S. 102)  $C_6H_8N_2 + C_7H_8N_2S_2$ . *B.* Aus p-Phenylendiamin, Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff in ätherisch-alkoholischer Lösung (LOSANITSCH, *B.* 40, 2976). Nadeln. F: 109°. — Salz der [4'-Amino-diphenyl-(4)]-dithiocarbamidsäure  $C_6H_8N_2 + C_{13}H_{12}N_2S_2$ . *B.* Aus Benzidin, Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (Lo., *B.* 40, 2975). Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 120° unter Gasentwicklung, wird dann fest und schmilzt wieder bei 189°.

*Verbindungen des Phenylhydrazins bzw. seiner Salze mit Metallsalzen.*

$2 C_6H_8N_2 + LiCl$ . Blättchen. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Chloroform (MOITESSIER, *C. r.* 125, 715).

Verbindung von Phenylhydrazintartrat mit Kaliumtartrat  $C_6H_8N_2 + C_4H_6O_6 + KC_4H_5O_6$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in starkem Alkohol und Äther (CAUSSE, *Bl.* [3] 15, 662).

$2 C_6H_8N_2 + CuI$ . Prismen und Blättchen, die sich oberhalb 100° zersetzen. Unlöslich in Alkohol und Äther (MOITESSIER, *Bl.* [3] 21, 666). —  $7 C_6H_8N_2 + 4 CuBr$ . Nadeln, die sich oberhalb 70° zersetzen; unlöslich in Alkohol und Äther (Mo., *Bl.* [3] 21, 666). —  $5 C_6H_8N_2 + 4 CuCl$ . Nadeln (aus Wasser von 60°), die sich bei 65° zersetzen; unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (Mo., *Bl.* [3] 21, 666). —  $C_6H_8N_2 + CuCN$ . Blättchen. Zersetzt sich rasch an der Luft unter Stickstoffentwicklung; beim Erhitzen erfolgt Zerfall in Anilin, Benzol, Stickstoff, Ammoniak und Kupfercyanür (STRUTHERS, *Chem. N.* 91, 161).

$6 C_6H_8N_2 + MgBr_2$ . Nadeln (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1840; *Jk.* 38, 1236; *Z. a. Ch.* 52, 161). —  $4(?) C_6H_8N_2 + MgBr_2$ . Blätter (ME.). —  $2 C_6H_8N_2 + MgCl_2$ . Blättchen (VILLE, MOITESSIER, *C. r.* 124, 1244). — Phenylhydrazin-N,N'-bis-magnesiumbromid  $C_6H_5 \cdot N(MgBr) \cdot NH \cdot MgBr$  s. S. 108.

$4 C_6H_8N_2 + CaBr_2 + 3 H_2O$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 100°; leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (MOITESSIER, *C. r.* 127, 722). —  $2 C_6H_8N_2 + CaCl_2$ . Tafeln. Zersetzt sich nicht bei 100°; leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (Mo., *C. r.* 127, 722). — Verbindung von Phenylhydrazin mit dem sauren Calciumsalz der synthetischen Glycerinphosphorsäure (Bd. I, S. 517)  $2 C_6H_8N_2 + Ca(C_3H_5O_6P)_2$ . Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (ADRIAN, TRILLAT, *Bl.* [3] 19, 687).

$4 C_6H_8N_2 + SrI_2$ . Prismatische zerfließliche Krystalle. Zersetzt sich bei 100°; leicht löslich in Alkohol (MOITESSIER, *C. r.* 127, 723).

Verbindung von Phenylhydrazin mit Bariumtartrat  $C_6H_8N_2 + Ba(C_4H_5O_6)_2$ . Mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (CAUSSE, *Bl.* [3] 15, 663).

$6 C_6H_8N_2 + Zn(SCN)_2$ . Prismatische Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* 46, 402). —  $5 C_6H_8N_2 + ZnBr_2$ . Krystallinischer Nieder-

schlag. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (Gr., Hü.). —  $5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{ZnI}_2$ . Prismen. F:  $70^\circ$ ; zersetzt sich bei  $90^\circ$ ; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Wasser (MOTTESSIER, *C. r.* **124**, 1530). —  $3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Nadeln. F:  $170^\circ$  (Zers.); löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (MOTTESSIER, *C. r.* **125**, 184). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{ZnCl}_2$ . Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen; löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser (VILLE, *Mo.*, *C. r.* **124**, 1242). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{ZnBr}_2$ . Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser und Alkohol (Mo., *C. r.* **124**, 1306). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{ZnI}_2$ . Prismen oder Blättchen. Schmilzt gegen  $175^\circ$ ; zersetzt sich oberhalb  $180^\circ$ ; löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform; beim Behandeln mit Alkohol und überschüssigem Phenylhydrazin entsteht das Salz  $5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{ZnI}_2$  (Mo., *C. r.* **124**, 1529). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{ZnSO}_3$ . Nadeln. Löslich in mit Schwefeldioxyd gesättigtem Wasser (PASTUREAU, *C. r.* **127**, 486). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Zu Tafeln vereinigte Nadeln. Gibt bei  $105^\circ$  das Krystallwasser ab und zersetzt sich oberhalb  $170^\circ$ ; 1 Tl. löst sich bei  $19,5^\circ$  in 185 Tln. Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther (SCHJERNING, *J. pr.* [2] **47**, 81). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ . Blättchen. Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol (Mo., *Bl.* [3] **21**, 337). — Verbindung des Phenylhydrazins mit Zinkacetat  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Tafeln. Schmilzt bei  $135^\circ$ ; wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem Alkohol (Mo., *C. r.* **125**, 611). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Zn}(\text{SCN})_2$ . Nadeln (Gr., Hü., *Z. a. Ch.* **46**, 402). —  $3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 2 \text{ ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol (LACHOWICZ, *M.* **10**, 895).

$5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{CdS}_2\text{O}_6$ . Krystalle (MOTTESSIER, *Bl.* [3] **21**, 337). —  $5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Cd}(\text{SCN})_2$ . Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 396). —  $4 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 4 \text{ HSCN} + \text{Cd}(\text{SCN})_2$ . Nadeln. Zersetzt sich bei  $100-110^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther, Wasser beim Erwärmen (Gr., Hü.). —  $3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Blättchen. F:  $185^\circ$ ; löslich in Wasser und Alkohol; zersetzt sich bei etwa  $190^\circ$  (Mo., *C. r.* **125**, 184). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{CdCl}_2$ . Blättchen (VILLE, *Mo.*, *C. r.* **124**, 1244). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{CdBr}_2$ . Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (Mo., *C. r.* **124**, 1307). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{CdI}_2$ . Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in der Wärme, unlöslich in Chloroform (Mo., *C. r.* **124**, 1530). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{CdSO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Rhomboeder (aus Wasser). Verliert bei  $105^\circ$  das Krystallwasser; zersetzt sich bei ca.  $150^\circ$ ; 1 Tl. löst sich bei  $17^\circ$  in 312 Tln. Wasser; leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (SCHJERNING, *J. pr.* [2] **47**, 83). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{CdS}_2\text{O}_6$ . Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Beginnt bei  $160^\circ$ , sich zu zersetzen (Mo., *Bl.* [3] **21**, 336). — Verbindung von Phenylhydrazin mit Cadmiumacetat  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Prismen. Schmilzt gegen  $121^\circ$  (Mo., *C. r.* **125**, 611). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Cd}(\text{SCN})_2$ . Nadeln (Gr., Hü., *Z. a. Ch.* **46**, 396).

$2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; schmilzt gegen  $110^\circ$  unter Zersetzung in Benzol, Anilin, Phenylhydrazin, Stickstoff, Ammoniak, Cyanwasserstoff und Quecksilber (STRUTHERS, *Chem. N.* **91**, 161). Wirkt auf die photographische Platte (STR., MARSH, *Soc.* **87**, 377).

$4 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ . Gelbstichige oder blaßrote Krystalle. Wird in der wäßr. Lösung durch Alkohol oder freie Schwefelsäure gespalten (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 131).

$3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{AsCl}_3$ . Amorphes Pulver (MICHAELIS, OSTER, *A.* **270**, 137).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}[(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ . Kryställchen (aus Alkohol). Löslich in Wasser und heißem Alkohol, weniger in kaltem (CAUSSE, *Bl.* [3] **15**, 663).

$6 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{BiCl}_3$ . Farblose Nadeln. Unlöslich in Äther, löslich in angesäuertem Wasser (PASTUREAU, *C. r.* **127**, 485). —  $6 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Prismatische Nadeln (PA., *C. r.* **127**, 485).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{HSCN} + \text{Cr}(\text{SCN})_3 + 2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O} (?) = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] + 2 \text{ H}_2\text{O} (?)$ . Rote blättrige Krystalle. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 363).

$6 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Mn}(\text{SCN})_2$ . Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 401). —  $5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{MnS}_2\text{O}_6$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb  $125^\circ$  (MOTTESSIER, *Bl.* [3] **21**, 337). —  $3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 3 \text{ HSCN} + \text{Mn}(\text{SCN})_2$ . Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (Gr., Hü., *Z. a. Ch.* **46**, 401). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{MnI}_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Chloroform. Schwärzt sich bei  $220^\circ$ , ohne zu schmelzen (Mo., *C. r.* **124**, 1530). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{MnSO}_3$ . Krystalle. Unlöslich in Wasser (PASTUREAU, *C. r.* **127**, 486). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch; löst sich bei  $16^\circ$  in 55 Tln. Wasser; unbeständig (SCHJERNING, *J. pr.* [2] **47**, 86). — Verbindung von Phenylhydrazin mit Manganoacetat  $2 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Prismen. Schmilzt gegen  $97^\circ$  und zersetzt sich bei etwa  $100^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Mo., *C. r.* **125**, 611). —  $3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 2 \text{ MnSO}_4$ . Nadeln. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (LACHOWICZ, *M.* **10**, 895).

$6 C_6H_5N_2 + FeBr_3$ . Gelbe Nadeln (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 400). —  $6 C_6H_5N_2 + FeI_2$ . Gelblichweiße Krystalle (Gr., Hü.). —  $6 C_6H_5N_2 + Fe(SCN)_2$ . Weißlichgelbe Nadeln. Löslich in Alkohol (Gr., Hü.). —  $4 C_6H_5N_2 + 4 HCN + Fe(CN)_2$ . Blättchen. Verändert sich an der Luft unter Rotfärbung (WAGENER, TOLLENS, *B.* **39**, 423). —  $2 C_6H_5N_2 + FeSO_4 + H_2O$ . Tafeln. Zersetzt sich bei etwa  $70^\circ$ ; löst sich bei  $18^\circ$  in 240 Tln. Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (SCHJERNING, *J. pr.* [2] **47**, 87). —  $C_6H_5N_2 + Fe_4(NO)_7S_3H$ . Schwarze Kryställchen. Zersetzt sich beim Erhitzen; sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Chloroform (BELLUCCI, CECCHETTI, *R. A. L.* [5] **15** II, 473; *G.* **37** I, 170).

$6 C_6H_5N_2 + Co(SCN)_2$ . Rosarote Nadeln (SAND, *B.* **36**, 1447; GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 399). —  $5 C_6H_5N_2 + CoBr_2$ . Prismen (MOITESSIER, *C. r.* **125**, 715). —  $4 C_6H_5N_2 + CoCl_2$ . Rosenrote Prismen (Mo., *C. r.* **125**, 715). —  $4 C_6H_5N_2 + CoSO_4$ . Rosenrote Prismen (Mo., *C. r.* **125**, 715). —  $4 C_6H_5N_2 + Co(SCN)_2$ . Hellrosa (Gr., Hü.). —  $4 C_6H_5N_2 + 4 HSCN + Co(SCN)_2$ . Grünliche Nadeln. Löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser (Gr., Hü.). —  $3 C_6H_5N_2 + Co(NO_3)_2 + H_2O$ . Mikroskopische Nadeln. Bräunt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen; wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (Mo., *C. r.* **125**, 184). —  $2 C_6H_5N_2 + CoCl_2$ . Rosafarbene Nadeln (VILLE, Mo., *C. r.* **124**, 1243). —  $2 C_6H_5N_2 + CoBr_2$ . Nadeln (Mo., *C. r.* **125**, 714 Anm.). —  $2 C_6H_5N_2 + CoSO_4 + H_2O$ . Hellrotes Krystallpulver. Löst sich bei  $17^\circ$  in 270 Tln. Wasser (SCHJERNING, *J. pr.* [2] **47**, 85). — Verbindung von Phenylhydrazin mit Kobaltoacetat  $2 C_6H_5N_2 + Co(C_2H_3O_2)_2$ . Violettblaue Prismen (Mo., *C. r.* **125**, 612).

$6 C_6H_5N_2 + NiBr_2$ . Blauviolette Nadeln (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 398). —  $6 C_6H_5N_2 + NiI_2$ . Blaue Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich unterhalb  $100^\circ$  (MOITESSIER, *C. r.* **124**, 1531). —  $6 C_6H_5N_2 + Ni(SCN)_2$ . Dunkelblaue Nadeln. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther (Gr., Hü.). —  $5 C_6H_5N_2 + NiCl_2$ . Blättchen, getrocknet blaues Pulver (Mo., *C. r.* **125**, 715). —  $5 C_6H_5N_2 + NiSO_4$ . Prismen (Mo., *C. r.* **125**, 715). —  $4 C_6H_5N_2 + Ni(NO_3)_2$ . Mikroskopische Blättchen. Unlöslich in Äther, löslich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe, ziemlich löslich in Chloroform (Mo., *C. r.* **125**, 184). —  $4 C_6H_5N_2 + Ni(SCN)_2$ . Hellblaue Nadeln. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Alkohol, (Gr., Hü.). — Verbindung von Phenylhydrazin mit Nickelacetat  $3 C_6H_5N_2 + Ni(C_2H_3O_2)_2$ . Grünlichblaue Prismen (Mo., *C. r.* **125**, 612). —  $2 C_6H_5N_2 + NiCl_2$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca.  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen (VILLE, Mo., *C. r.* **124**, 1243). Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (V., Mo.; vgl. LACHOWICZ, *M.* **10**, 897). —  $2 C_6H_5N_2 + NiSO_4 + H_2O$ . Hellgrünes Krystallpulver. Löst sich bei  $17^\circ$  in 862 Tln. Wasser (SCHJERNING, *J. pr.* [2] **47**, 84). —  $2 C_6H_5N_2 + Ni(PO_3H_2)_2$ . Grünlichblaue Prismen. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (Mo., *Bl.* [3] **21**, 338).

$C_6H_5N_2 + CO + PtCl_2$ . *B.* Aus Phenylhydrazin, gelöst in verd. Essigsäure, und  $CO + PtCl_2$ , gelöst in Salzsäure (FÖRSTER, *B.* **24**, 3763). Gelbe Blätter (aus Essigester). Leicht löslich in Äther und Essigester. Wird durch Wasser, Alkohol und Essigsäure allmählich zersetzt. —  $C_6H_5N_2 + CO + PtCl_2 + HCl$ . Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Wird durch Wasser zersetzt (FÖRSTER).

Phenylhydrazin-Anilin-Metallsalze (MOITESSIER, *C. r.* **128**, 1336).  $2 C_6H_5N_2 + C_6H_7N + ZnI_2$ . Nadeln. F:  $180^\circ$ . Löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Wasser, Chloroform und Benzol. —  $2 C_6H_5N_2 + 5 C_6H_7N + 3 ZnBr_2$ . Nadeln. —  $5 C_6H_5N_2 + 3 C_6H_7N + 2 Cd(NO_3)_2$ . Krystalle. F:  $195^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $2 C_6H_5N_2 + C_6H_7N + NiSO_4 + 2 H_2O$ . Grünlichweißes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Phenylhydrazin- $\alpha$ -Naphthylamin-Zinkjodid  $2 C_6H_5N_2 + C_{10}H_9N + ZnI_2$ . Nadeln. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich bei  $115^\circ$  (Mo., *C. r.* **128**, 1337). — Phenylhydrazin- $\beta$ -Naphthylamin-Zinkjodid  $4 C_6H_5N_2 + 2 C_{10}H_9N + 3 ZnI_2$ . Krystalle. Löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Wasser, Chloroform, Benzol. Zersetzt sich bei  $155^\circ$  (Mo.).

#### Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Phenylhydrazin.

Schwerer lösliche Verbindung  $C_{22}H_{23}N_6$ , vielleicht Diäthylentriphenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_2H(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht neben der leichter löslichen isomeren Verbindung (s. u.) bei 10-stdg. Kochen einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid in 7 Vol. Alkohol; man trennt die beiden Körper durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol (HARRIES, *B.* **26**, 1865). — Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in warmem Benzol. Löst sich in Salpetersäure mit tiefblauer Farbe.

Leichter lösliche Verbindung  $C_{22}H_{23}N_6$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F:  $167-168^\circ$  (H., *B.* **26**, 1866).

Verbindung  $C_{16}H_{18}ON_4$  (?). *B.* Beim Eintragen von Formaldehyd in die erwärmte, stark salzsaure Lösung von Phenylhydrazin (GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 1361). — Tafeln (aus Lignoïn). *F.*: 128°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, heißem Lignoïn und Alkohol.

Verbindung  $C_{21}H_{24}N_6$  (?), vielleicht  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \text{---} CH_2 \text{---} N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen einer Suspension von 6 g polymerisiertem Formaldehyd (der durch Verdampfen der wäßr. Lösung von Handelsformalin erhalten wurde; vgl. Bd. I, S. 566) in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 20 g Phenylhydrazin in 20 g Eisessig und 50 ccm Wasser im Wasserbade, neben einer Verbindung  $C_{30}H_{32}N_8$  (?) (s. u.) (ILJIN, *B.* **42**, 2887). — Mikroskopische Blättchen (aus Chloroform). Färbt sich bei 115° gelb, schmilzt bei 170—180°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform. Die Lösungen in Benzol und Chloroform färben sich beim Stehen braun.

Verbindung  $C_{30}H_{32}N_8$  (?). *B.* s. o. bei der Verbindung  $C_{21}H_{24}N_6$  (?). — Weiße Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Färbt sich bei 160° gelb und schmilzt bei 180—185°; leichter löslich als die Verbindung  $C_{21}H_{24}N_6$  (?) (ILJIN, *B.* **42**, 2887).

Verbindung  $C_{24}H_{34}O_{12}N_6$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen der äther. Lösung von Acrolein (Bd. I, S. 725), mit Phenylhydrazin (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 549). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 223°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther.

Verbindung  $C_{18}H_{15}ON_4Cl$  vom Schmelzpunkt 202°. *B.* Bei 1-tägigem Stehen der alkoh. Lösung von flüssigem ( $\alpha$ -)eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) (Bd. VII, S. 53) und überschüssigem Phenylhydrazin (ZINCKE, PRENNTZELL, *A.* **296**, 157, 191). — Hellrote Nadeln. *F.*: 202°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Verbindung  $C_{18}H_{15}ON_4Cl$  vom Schmelzpunkt 200°. *B.* Beim Stehen der alkoh. Lösung von festem ( $\beta$ -)eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(3) (Bd. VII, S. 53) und überschüssigem Phenylhydrazin (ZINCKE, BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 157, 170). — Dunkelrote Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). *F.*: 200°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Verbindung  $C_{24}H_{28}N_4$  (Mol.-Gew. kryoskopisch bestimmt). *B.* Durch 4—6-stdg. Einw. von 0,8 ccm konz. Salzsäure auf eine Lösung von 5 g Phenylhydrazin und 5,3 g Acetonylacetone (Bd. I, S. 788) in 50 g absol. Alkohol (SMITH, MCCOY, *B.* **35**, 2169). Aus Acetonylacetone-bis-phenylhydrazon (S. 161) und Acetonylacetone in alkoholisch-salzsaurer Lösung (S. McC. C.). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 175,5°. Leicht löslich in Benzol, mäßig löslich in siedendem Alkohol. Löst sich in mäßig konzentrierter Salzsäure und wird aus der Lösung durch Alkalien unverändert gefällt. Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in eine schwerer lösliche isomere Verbindung [rechteckige Tafeln (aus 95 Tln. siedendem Alkohol); *F.*: 188°] umgewandelt.

Bis-phenylhydrazon des Dithymochinons („Bis-thymochinonmonophenylhydrazon“)  $C_{32}H_{36}O_2N_4$  s. bei Thymochinon, Bd. VII, S. 663.

Verbindung  $(C_{28}H_{22}N_2)_x$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° (Bd. VII, S. 835) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° neben anderen Produkten (JAPP, HUNTLY, *Soc.* **53**, 184; *B.* **21**, 551; JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 708; vgl. K., *A.* **269**, 109, 116, 129; SMITH, *A.* **289**, 332 Anm.; J., TINGLE, *Soc.* **71**, 1144). — Kanariengelbe, fast unlösliche Nadeln (J., H.). Schmilzt unter Zersetzung gegen 230° (J., H.; vgl. J., K., *Soc.* **57**, 708 Anm.). — Bei der Destillation im Vakuum entsteht 1.3.4-Triphenyl-pyrazol (Syst. No. 3488) (J., T., *Soc.* **71**, 1148).

Verbindung  $C_{34}H_{28}ON_2$  vom Schmelzpunkt 201°. *B.* Aus gleichen Gewichtsteilen cis- $\alpha,\alpha'$ -Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) und Phenylhydrazin in Alkohol im Druckrohr bei 100°, neben N-Anilino-tetraphenylpyrrol (Syst. No. 3097) (KLINGEMANN, *A.* **269**, 112, 117, 120). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 201° (Zers.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

Verbindung  $C_{34}H_{28}ON_2$  vom Schmelzpunkt 196°. *B.* Man kocht  $\frac{1}{4}$  Stde. lang eine Lösung von 12 g cis- $\alpha,\alpha'$ -Dibenzoyl-stilben in Eisessig mit 7 g Phenylhydrazin, fügt darauf Wasser hinzu, schüttelt die saure Lösung mit Äther und neutralisiert sie dann mit Ammoniak (KLINGEMANN, *A.* **269**, 115, 126). — Gelbe Krystalle (aus Essigester + Petroläther). *F.*: 196° (Zers.). Gibt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung.

Verbindung  $C_{24}H_{26}ON_4$ . *B.* Aus gleichen Mengen Butyrylfilcinsäure (Bd. VII, S. 885) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (BOEHM, A. **318**, 233, 243). — Schief abgeschnittene Prismen. F: 183—184°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure zuerst veilchenblau, dann rot, dann braun. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert.

Verbindung  $C_{37}H_{48}O_8N_4$  (?) =  $2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + C_{25}H_{32}O_8$  (?). *B.* Man erwärmt Albaspidin (Bd. VII, S. 910) mit Phenylhydrazin  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbade, verdünnt mit wenig absol. Alkohol und läßt in der Kälte stehen (POULSSON, A. *Pth.* **41**, 252). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 179°.

Verbindung  $C_{37}H_{40}O_4N_4$ . *B.* Man digeriert gleiche Mengen Phenylhydrazin und Albaspidin mit 7 Tln. Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade (BOEHM, A. **318**, 270, 303). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 242°. Löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Färbung. Gibt weder die BÜLOWsche noch die KNORRsche Reaktion. Wird auch bei anhaltendem Kochen mit konz. Alkalilauge nicht gelöst und nicht verändert.

Verbindung  $C_{19}H_{20}N_4$ . *B.* Durch 20 Minuten langes Erwärmen des 1-Methyl-cyclohexandiol-(1,2)-ons-(3) (Bd. VIII, S. 225) mit essigsauerm Phenylhydrazin im Wasserbade (HARRIES, B. **35**, 1177). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 128°.

Verbindung  $C_{26}H_{16}O_4N_2$  aus Phenylhydrazin und Bis-[3,4-dioxo-3,4-dihydro-naphthyl-(1)]-äther (?) s. bei diesem, Bd. VIII, S. 299.

Verbindung  $C_{18}H_{18}O_8N_2$ , vielleicht Triacetylphloroglucin-mono-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6(OH)_3(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 2,4,6-Triacetyl-phloroglucin (Bd. VIII, S. 536) in Eisessig durch Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure unter gelindem Erwärmen (HELLER, LANGKOPF, B. **42**, 2741). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 145° unter Gasentw. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Äther, schwer in Ligroin.

Verbindung  $C_{24}H_{24}O_4N_4$  vom Schmelzpunkt 154°, vielleicht Triacetylphloroglucin-bis-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6(OH)_3(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 184° bei 2-stdg. Erwärmen von 2,4,6-Triacetyl-phloroglucin in Eisessig mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure im Wasserbade (H., L., B. **42**, 2742). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in heißem Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Ligroin; unlöslich in Soda. Löslich in verd. Natronlauge; die Lösung in Natronlauge entfärbt FEHLINGSche Lösung; die alkoh. Lösung gibt mit  $FeCl_3$  eine dunkelbraune Farbenreaktion.

Verbindung  $C_{24}H_{24}O_4N_4$  vom Schmelzpunkt 184°, vielleicht Triacetylphloroglucin-bis-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6(OH)_3(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* s. o. bei der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 154°. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Weniger löslich in Alkohol als die isomere Verbindung (H., L., B. **42**, 2742).

Verbindung  $C_{37}H_{42}O_5N_4$ . *B.* Aus 1 Tl. Aspidin (Bd. VIII, S. 566) und 0,6 Tln. Phenylhydrazin im Wasserbade (BOEHM, A. **329**, 331). — Krystalle (aus Eisessig). F: 208—209°. In konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Zeigt die BÜLOWsche Reaktion.

Verbindung  $C_{37}H_{42}O_5N_4$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Pseudoaspidin (Bd. VIII, S. 567) und 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im Wasserbade (B., A. **329**, 335). — Krystalle. F: 201—202°.

Verbindung  $C_{16}H_{22}O_5N_2$ . *B.* Durch Mischen der äther. Lösungen äquimolekularer Mengen von  $\alpha$ -Formyl-glutaconsäure-diäthylester (Bd. III, S. 826) und Phenylhydrazin (WISLITZENUS, BINDEMANN, A. **316**, 32; W., BREIT, A. **356**, 36). — Weiße Nadeln. F: 70°. — Geht bei Zimmertemperatur und Luftzutritt in äther. Suspension in 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3)-diäthylester (Syst. No. 3667), beim Erhitzen im Kohlendioxydstrome auf 80—100° unter Abspaltung von Essigsäureäthylester in 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) über (W., BR.).

Verbindung  $C_{24}H_{26}O_5N_4$  aus Phenylhydrazin und Ketacetsäurediäthylester s. bei Ketacetsäurediäthylester, Bd. III, S. 872.

Verbindung  $C_{18}H_{18}O_5N_4$ . *B.* Durch Kochen von Anhydroacetonbenzil- $\beta$ -carbonsäure (Bd. X, S. 977) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung und Umkrystallisieren des entstandenen gelben Produktes aus siedendem Benzol oder siedendem Alkohol, oder direkt aus den Komponenten in eisessigsaurer Lösung (JAPP, LANDER, Soc. **71**, 143, 144). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200°.

Verbindung  $C_{21}H_{25}N_3Cl_3$ . *B.* Beim Kochen einer Lösung von Phenylhydrazin in Chloroform mit Oxalsäure-bis-phenylamidin („Cyananilin“) (Bd. XII, S. 285) (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 533). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 200—212°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Verbindung  $C_{23}H_{21}ON_4Br$ . *B.* Aus  $\beta$ -[4-Brom-anilino]-brenzweinsäure-monoanilid (oder  $\beta$ -Anilino-brenzweinsäure-mono-[4-brom-anilid]) (Bd. XII, S. 648) und Phenylhydrazin bei 140—150° (REISSERT, *B.* **23**, 551). — Eigelbe, undeutlich krystallinische Masse. Zersetzt sich von 70° an und ist bei 80° geschmolzen.

Verbindung  $C_{14}H_{12}O_3N_6$ . *B.* Bei Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin auf 2.3.5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol (Bd. XII, S. 1013) oder auf 2.3.5-Trinitro-4-methylnitrosamino-toluol (Bd. XII, S. 1013) (SOMMER, *J. pr.* [2] **67**, 529, 532). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol und Xylol), bei 174° unter plötzlicher Zersetzung schmelzend. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Verhält sich neutral gegen Säuren und Alkalien.

Verbindung  $C_{20}H_{16}N_4S_2^1$ . *B.* Aus [Diphenylen-(4.4′)]-di-senfol (Bd. XIII, S. 230) und Phenylhydrazin (JAFFÉ, *B.* **27**, 1560). — Dünne Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 220—230° unter Zersetzung.

Verbindung  $C_{12}H_{14}O_3N_2$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen der wäbr. Lösung von Glykosamin-N-carbonsäureäthylester (Bd. IV, S. 331) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (FORSCHBACH, *B. Ph. P.* **8**, 318). — Rotbraune Krystalle. *F*: 180—181°. Sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Äther. 100 cem einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,056 g, 100 cem einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung enthalten 2,173 g.

#### *Funktionelle Derivate des Phenylhydrazins.*

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-Verbindungen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuchs nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**N-Methyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin**  $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von Methylphenylnitrosamin (Bd. XII, S. 579) mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, *A.* **190**, 152). Beim Erhitzen von N-Benzoyl-N-methyl-N-phenyl-hydrazin (S. 257) mit konzentrierter Salzsäure auf 100° (TAFEL, *B.* **18**, 1744). — *Darst.* Man trägt allmählich ein Gemisch aus 5 Tln. Methylphenylnitrosamin und 10 Tln. Eisessig in eine Aufschlammung von 20 Tln. Zinkstaub mit 35 Tln. Wasser unter fortwährendem Umrühren ein, wobei die Temperatur auf 10—20° gehalten wird; man läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt dann nahe bis zum Sieden und filtriert heiß; den Rückstand zieht man wiederholt mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser aus; aus der sauren Lösung scheidet man in der Wärme durch sehr konz. Natronlauge die Base ab und nimmt sie mit Äther auf (E. F., *A.* **236**, 198). Man verdampft den Äther und trennt das  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin von dem gleichzeitig gebildeten Methylanilin durch Lösen der Rohbase in der berechneten Menge 40%iger Schwefelsäure und Verdünnen des auf 0° abgekühlten Gemisches mit dem gleichen Volum absol. Alkohol; hierbei bleibt das Sulfat des  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazins ungelöst, das durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol rein erhalten wird (E. F., *A.* **190**, 154). — Flüssig. Siedet unter 745 mm Druck bei 227° (korr.) unter schwacher Entwicklung von Ammoniak; siedet unzersetzt unter 35 mm Druck bei 131° (korr.) (E. F., *A.* **236**, 199).  $D_4^{20}$ : 1,0384 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem; mischt sich mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol in jedem Verhältnis (E. F., *A.* **190**, 156). Ist mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig (E. F., *A.* **190**, 156).  $n_D^{21.6}$ : 1,57561;  $n_D^{21.6}$ : 1,58235;  $n_D^{21.6}$ : 1,61701 (BR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1042,05 Cal., bei konstantem Druck: 1042,9 Cal (LEMOULT, *A. ch.* [8] **13**, 568). — Reduziert FEHLINGSche Lösung erst in der Wärme unter Bildung von Stickstoff und Methylanilin (E. F., *A.* **190**, 156, 167). Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht das Dimethyldiphenyltetrazen der Formel  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2248) (E. F., *A.* **190**, 167). Wird durch anhaltendes Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in Ammoniak und Methylanilin gespalten (E. F., *A.* **239**, 249).

<sup>1)</sup> Die nebenstehende, von JAFFÉ für diese Verbindung aufgestellte  $HN \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH$  Formel ist zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von LE FÈVRE, TURNER  $SC \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CS$  (Soc. **1926**, 2476) und nach Privatmitteilungen von TURNER und KUHN unwahrscheinlich geworden.

Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen mit einer wäßr. Lösung von Schwefeldioxyd auf 150° (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55, 297). Schwefelsaures  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin setzt sich mit Natriumnitritlösung in Stickoxydul und Methylphenylnitrosamin (Bd. XII, S. 579) um (E. F., A. 190, 158). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° entsteht N-Methyl-p-phenyldiamin (Bd. XIII, S. 71) (THEILE, WHEELER, B. 28, 1539). Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: BUSCH, B. 35, 1566; GOLDSCHMIEDT, M. 28, 1067. Gibt bei vorsichtigem Erhitzen mit Sulfamidsäure das Ammoniumsalz der N-Methyl-N-phenylhydrazin-N'-sulfonsäure  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot SO_3H$  (Syst. No. 2067) (PAAL, JÄNICKE, B. 28, 3166).  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin verbindet sich mit Äthylbromid oder Äthyljodid zu dem Bromid bezw. Jodid einer Hydrazoniumbase (E. F., A. 190, 157).  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin gibt mit Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N_2O \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2242a) (BAMBERGER, STIEGELMANN, B. 32, 3554, 3558). Entsprechend entstehen mit 4-Nitroso-anilin (p-Chinon-imid-oxim, Bd. VII, S. 625) und mit 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) die Verbindungen  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  (Syst. No. 2242a) (O. FISCHER, WACKER, B. 22, 624; BAMB., Privat-Mitt.)<sup>1)</sup>. Einw. von Formaldehyd und von Methylal auf  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in salzsaurer Lösung: GOLDSCHMIEDT, B. 29, 1473; G., D. R. P. 92470; *Frdd.* 4, 1060.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin reagiert mit Ketosen schneller als mit Aldosen unter Bildung von Osazonen; über Versuche, auf Grund dieses Verhaltens Ketosen durch  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin nachzuweisen, vgl.: NEUBERG, B. 35, 959, 2626; H. 36, 231; OFNER, M. 25, 1159; 26, 1171; 27, 75; H. 45, 359; OST, Z. Ang. 18, 1173.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin liefert beim Kochen mit Benzonitril (Bd. IX, S. 275) in Benzol in Gegenwart von metallischem Natrium  $\omega$ -Methyl- $\omega$ -phenylbenzamidrazon  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot C(C_6H_5) \cdot NH_2$  (S. 257) (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] 54, 168). Beim Erhitzen von 4 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) auf 160—170° entsteht 1,5-Dimethyl-1,5-diphenyl-carbohydrazid (S. 302) (CAZENEUVE, MOREAU, C. r. 129, 1256).  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin gibt in konzentrierter, schwach salzsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat 1-Methyl-1-phenyl-semicarbazid (S. 301) (E. FISCHER, A. 190, 164). Bei 2-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 170—180° entsteht 1,5-Dimethyl-1,5-diphenyl-carbohydrazid (MILRATH, M. 29, 918). Bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit überschüssigem Harnstoff auf 170° entsteht 1-Methyl-1-phenyl-semicarbazid (MICHAELIS, B. 41, 1431). Erhitzt man äquimolekulare Mengen  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und Harnstoff zuerst auf 170—180° und dann auf 270—280°, so erhält man 1-Methyl-indazonon  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{matrix} \cdot NH$  (Syst. No. 3567) (MILRATH, M. 29, 929). Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) entsteht 1-Methyl-1,4-diphenyl-thiosemicarbazid (S. 302) (E. F., A. 190, 166). Versetzt man  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit einer Lösung von Benzoldiazoniumnitrat, so erhält man Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) und Methylanilin (E. F., A. 190, 161). — 2  $C_7H_{10}N_2 + H_2SO_4$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (E. F., A. 190, 156). — Sulfamidsaures  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin  $C_7H_{10}N_2 + H_2N \cdot SO_3H$ . Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 106°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (PAAL, JÄNICKE, B. 28, 3165). — Salz der p-Toluolsulfonsäure  $C_7H_{10}N_2 + C_6H_5O_3S$ . Nadelchen. Schmilzt bei 126° unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] 56, 226).

Verbindung  $C_{15}H_{15}ON_3$ . B. Aus Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin neben Phenylglyoxylsäure-methylphenylhydrazon (Syst. No. 2048) (ELBERS, A. 227, 351). — Schwachgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 156°.

**N-Methyl-N'-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Methyl-phenylhydrazin**  $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Bei der Destillation eines innigen Gemenges von 10 g  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl- $\beta$ -methyl-phenylhydrazin (S. 261) und 5 g festem Ätzkali (TAFEL, B. 18, 1741). Man kondensiert Phenylhydrazin mit Formaldehyd in alkal. Lösung und reduziert das hierbei entstehende Produkt mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkali (GEIGY & Co., D. R. P. 75854; *Frdd.* 3, 22). Durch Einwirkung von Methyljodid auf die in Xylol suspendierte Natriumverbindung des  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazins (S. 233) und Verseifen des Reaktionsproduktes durch Säuren oder Alkalien (Höchstes Farbw., D. R. P. 57944; *Frdd.* 3, 23). Durch 5-stdg. Erhitzen von Antipyrin (Syst. No. 3561) mit alkoh. Kalilauge auf 130° (KNORR, B. 39, 3265). Beim Kochen von Nitrosoantipyrin (Syst. No. 3561) mit wäßr. Alkalilauge (KNORR, A. 238, 213). Durch Behandeln von 1-Phenyl-pyrazol-jodmethylat (Syst. No. 3463) mit heißer 50%iger Kalilauge, durch welche gleichzeitig ein Wasserdampfstrom und ein Stickstoffstrom geleitet werden (KNORR, WEIDEL, B. 42, 3523). — Schwach aromatisch riechendes Öl; krystallisiert auch bei starker Abkühlung nicht (K., W.).  $Kp_{12-15}$ : 110—112° (K., W.);  $Kp_{331}$ : 200—201°

<sup>1)</sup> Vgl. die nach dem Literatur-Schlusstermin der 4. Auflage dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER, *J. pr.* [2] 92, 60 und von BAMBERGER, A. 420, 137.

(korr.) (K.);  $K_{p738}$ : 229—230° (korr.) (K., W.); bei der Destillation unter gewöhnlichen Druck tritt geringe Zersetzung ein (K., W.).  $D_4^{20}$ : 1,04;  $n_D^{20}$ : 1,5755 (K., W.). — Wird durch Luft (K., W.) wie auch durch Quecksilberoxyd (T.) leicht zu Methanazobenzol (Syst. No. 2092) oxydiert. Reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte (T.). Liefert mit Formaldehydlösung noch in sehr großer Verdünnung einen Niederschlag eines Dimethyldiphenylhexahydrotetrazins (Syst. No. 4011) (K., W.). Mit Benzoylchlorid und Alkali entsteht  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -methyl-phenylhydrazin (S. 257) (K., W.). Durch Einwirkung von Phenylsenföhl in heißem Alkohol (MARCKWALD, *B.* 25, 3114) oder in Äther (K., W.) bildet sich 2-Methyl-1,4-diphenyl-thiosemicarbazid (S. 303). —  $C_7H_{10}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 160—161°; sehr leicht löslich in Alkohol (K., W.). —  $2 C_7H_{10}N_2 + H_2SO_4$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 182° (geringe Zers.); unlöslich in Äther (K., W.); schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (T.). — Oxalat  $C_7H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$ . Nadeln (aus Alkohol); F: 155—156° (Zers.) (K.); Nadeln (aus Wasser); F: 148°; unlöslich in Äther (K., W.).

**N-Methyl-N-phenyl-hydrazin-jodmethylat, N.N-Dimethyl-N-phenyl-hydrazoniumjodid**  $C_8H_{13}N_2I = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(I) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung bei starker Abkühlung (GENVRESSE, *BOURCET*, *C. r.* 128, 565; vgl. ALLAIN-LE CANU, *C. r.* 137, 330; *Bl.* [3] 29, 968). — Krystalle. Monoklin-prismatisch (DE SCHULTEN, *Bl.* [3] 33, 334; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 282). F: 125° (A.-L. C., *Bl.* [3] 33, 330), 122° (G., B.). Löslich in 35 Thn. absol. Alkohol und in 10 Thn. kaltem Wasser, sehr leicht löslich in siedendem Wasser (A.-L. C., *Bl.* [3] 33, 330); unlöslich in Äther (G., B.). Wird von heißer konz. Kalilauge nicht verändert; reduziert nicht Fehling'sche Lösung (G., B.).

**N.N'-Dimethyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Vol.  $\beta$ -Formyl- $\alpha,\beta$ -dimethyl-phenylhydrazin (S. 234), gelöst in 1 Vol. absol. Alkohol, mit 2 Vol. rauchender Salzsäure (HARRIES, *B.* 27, 698). — Hellgrünes Öl.  $K_{p7}$ : 93—94°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. —  $C_8H_{12}N_2 + HBr$ . Nadeln.

**N.N'-Dimethyl-N-phenyl-hydrazin-jodmethylat, N.N.N'-Trimethyl-N-phenyl-hydrazoniumjodid**  $C_9H_{15}N_2I = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(I) \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei 1-tägigem Kochen von 1 Vol.  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-phenylhydrazin (s. o.) mit 1 Vol. Methyljodid und 10 Vol. Äther; man schüttelt mit Natronlauge und filtriert das ungelöste Jodmethylat ab (HARRIES, *B.* 27, 700). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Wasser.

**Trimethylphenylhydrazin**  $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Entsteht neben N.N'-Dimethyl-N-phenyl-hydrazin-jodmethylat (s. o.) bei eintägigem Kochen von 1 Vol.  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-phenylhydrazin mit 1 Vol. Methyljodid und 10 Vol. Äther (HARRIES, *B.* 27, 700); man schüttelt mit Natronlauge, verdunstet die abgehobene äther. Lösung und behandelt den Rückstand mit Natronlauge und Benzoylchlorid in Aceton, um noch vorhandenes Dimethyl-phenylhydrazin zu benzoylieren; durch wiederholtes Ausziehen mit verd. Säure erhält man das Trimethylphenylhydrazin. — Öl.  $K_{p8}$ : 93—94°.

**N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von Äthylphenylnitrosamin (Bd. XII, S. 580) mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung (F. FISCHER, *B.* 8, 1642). Neben dem  $\beta$ -Äthyl-phenylhydrazin (S. 120) und dem N.N-Diäthyl-N-phenyl-hydrazoniumbromid (S. 120) bei der Einw. von Äthylbromid auf Phenylhydrazin (E. F., EHRHARD, *A.* 199, 325). Durch Einw. von Zinkäthyl auf Benzoldiazoniumchlorid bei —15° bis —18°, neben anderen Produkten (BAMBERGER, TICHOWSKI, *B.* 35, 4188). — *Darst.* Man verreibt trockenes Natriumphenylhydrazin mit Benzol, gibt unter Kühlung die berechnete Menge Äthylbromid hinzu, läßt das Gemisch einige Stunden stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis die gelbe Färbung verschwunden ist; man schüttelt den Kolbeninhalt mit Wasser, hebt die Benzolschicht ab und destilliert nach dem Trocknen über Kaliumhydroxyd das Benzol ab (MICHAELIS, PHILIPS, *A.* 252, 270). Zur weiteren Reinigung löst man den Rückstand in dem 5-fachen Vol. Chloroform, sättigt mit Chlorwasserstoff und konzentriert die kalt abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbade; das beim Erkalten sich ausscheidende Hydrochlorid krystallisiert man aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol um, zerlegt es durch verd. Natronlauge und schüttelt mit Äther aus (M., ROBISCH, *B.* 30, 2810). — Unzersetztes flüchtiges Öl.  $K_p$ : 237° (korr.) (M., R.).  $D_4^{15}$ : 1,018 (M., R.). — Reduziert Fehling'sche Lösung erst in der Wärme (E. F.). Wird durch Quecksilberoxyd zum Diäthylphenyltetrazen  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N \cdot N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2248) oxydiert (E. F., E.). Beim Erhitzen mit Kalium auf 200° entstehen Ammoniak, Äthylamin und etwas Phenylhydrazin (M., PH., *A.* 252, 297). —  $C_8H_{12}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Chloroform + Benzol). F: 137°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, leichter in warmem (M., R.).



Verbindung  $C_{16}H_{17}ON_3$ . *B.* Neben Phenylglyoxylsäure-äthylphenylhydrazon (S. 351) aus Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) und  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (ELBERS, A. **227**, 348). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 111,5°. — Wird durch wäbr. Natronlauge nicht zersetzt, beim Kochen mit alkoh. Kali entweicht Ammoniak.

**N-Äthyl-N'-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Äthyl-phenylhydrazin  $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (S. 119) und N,N-Diäthyl-N-phenyl-hydrazoniumbromid (s. u.) bei der Einw. von Äthylbromid auf Phenylhydrazin (E. FISCHER, EHRHARD, A. **199**, 325). Durch Einw. von Äthyljodid auf die in Xylol suspendierte Natriumverbindung des  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazins (S. 233) und Verseifung des entstandenen Produktes (Höchster Farbwerke, D. R. P. 57994; *Frdl.* **3**, 24). Man trägt in die Lösung von 1 Tl. Äthanazobenzol (Syst. No. 2092) in 2 Tln. Alkohol überschüssiges 1%iges Natriumamalgam ein, bis die Rosafärbung verschwunden ist; dann verdünnt man mit Wasser, schüttelt mit Äther aus und fällt die freie Base in äther. Lösung mit Oxalsäure; das Oxalat wird aus Alkohol umkrystallisiert (E. Fl., E., A. **199**, 330). Bei der Einw. von Zinkäthyl auf Äthanazobenzol (Syst. No. 2092) neben anderen Produkten (TICHWINSKI, Z. **36**, 1060; C. **1905** I, 80). Durch Behandeln des 1-Phenyl-pyrazol-jodäthylats (Syst. No. 3463) mit heißer 50%iger Kalilauge, durch welche gleichzeitig ein Wasserdampfstrom und ein Stickstoffstrom geleitet werden (KNORR, WEIDEL, B. **42**, 3528). Durch Erhitzen von 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) mit alkoh. Kalilauge auf 130° (KNORR, B. **39**, 3266). — Flüchtliges Öl.  $Kp_{750}$ : 237—240° (in Stickstoffatmosphäre) (K.);  $Kp_{41}$ : 235—236° (K., W.);  $Kp_{14}$ : 110° (K., W.);  $Kp_{10}$ : 100—104° (T.).  $D_{15}^{15}$ : 1,004 (K., W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (E. Fl., E.).  $n_D^{15}$ : 1,55 (K., W.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung; wird durch Quecksilberoxyd oder durch salpetrige Säure zu Äthanazobenzol oxydiert; die Oxydation zu Äthanazobenzol erfolgt langsam durch Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur (E. Fl., E.). Zerfällt beim Erwärmen mit Essigsäure und Zinkstaub langsam in Anilin und Äthylamin (E. Fl., E.). —  $C_8H_{12}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol und Äther). Schmilzt bei 164° (nach vorherigem Sintern) (K., W.). — Oxalat  $C_8H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$ . Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168° (Zers.) (K.). Leicht löslich in heißem Wasser (E. Fl., E.), unlöslich in Äther (K., W.).

**N-Methyl-N'-äthyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-phenylhydrazin  $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung des  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -äthyl-phenylhydrazins (S. 234) mit rauchender Salzsäure (HARRIES, B. **27**, 702). — Öl.  $Kp_9$ : 101—102°. —  $C_9H_{14}N_2 + HBr$ . Prismen.

**N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin-hydroxyäthylat**, N,N-Diäthyl-N-phenyl-hydrazoniumhydroxyd  $C_{10}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2(OH) \cdot NH_2$ . *B.* Man erhält das Bromid beim Digerieren äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Äthylbromid; gleichzeitig entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Äthyl-phenylhydrazin, zu deren Entfernung man das Produkt in Wasser löst, mit Natronlauge übersättigt und mit Äther ausschüttelt; das Bromid bleibt in der wäbr. Lösung und wird daraus durch konz. Natronlauge gefällt (E. FISCHER, A. **190**, 102; E. Fl., EHRHARD, A. **199**, 325; vgl. ALLAIN-LE CANU, C. r. **137**, 330; *Bl.* [3] **29**, 969). Das Bromid entsteht auch beim Erhitzen von  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (S. 119) mit Äthylbromid (E. Fl., A. **190**, 107). Das Jodid entsteht beim Eintragen von Phenylhydrazin in eine sehr konzentrierte alkoh. Lösung von Äthyljodid (A.-L. C., C. r. **137**, 330; *Bl.* [3] **29**, 969). Das Jodid entsteht auch durch Erhitzen von  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin mit überschüssigem Äthyljodid am Rückflußkühler (MICHAELIS, PHILIPS, A. **252**, 273). — Die freie Base erhält man in wäbr. Lösung aus dem Bromid durch Schütteln mit Silberoxyd (E. Fl., A. **190**, 105; M., PH.); sie läßt sich aber aus der Lösung nicht isolieren, sondern zerfällt beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade unter Bildung von Alkohol und  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (M., PH.). Zerfällt beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure glatt in Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) und Ammoniak (E. Fl., B. **17**, 2843). FEHLINGSche Lösung wird nicht reduziert (E. Fl., A. **190**, 105). — Chlorid  $C_{10}H_{17}N_2 \cdot Cl$ . Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 197—198°; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (M., PH.). — Bromid  $C_{10}H_{17}N_2 \cdot Br$ . Krystalle. Rhombisch (ARZRUINI, A. **190**, 104; Z. Kr. **1**, 388). Zersetzt sich bei 193° unter Gasentwicklung; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, sehr schwer in konz. Alkalien (E. Fl., A. **190**, 105). — Jodid  $C_{10}H_{17}N_2 \cdot I$ . Schmilzt unter Zersetzung bei 145° (M., PH.). —  $[C_{10}H_{17}N_2]_3H_5Fe_2(CN)_{12} + 2H_2O$ . Schwer löslich (E. Fl., A. **190**, 187). —  $2C_{10}H_{17}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Braungelbe Krystalle. Schwer löslich (E. Fl., A. **190**, 105).

**N,N'-Diäthyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\alpha\beta$ -Diäthyl-phenylhydrazin  $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Zinkäthyl auf Benzoldiazoniumchlorid bei —15° bis —18°, neben N,N'-Diäthyl-benzidin (Bd. XIII, S. 222) und  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (S. 119) (BAMBERGER, TICHWINSKI, B. **35**, 4185). — Ätherisch riechendes Öl.  $Kp_{12}$ : 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Wasser. — Liefert durch Reduktion

mit Natrium und Alkohol Äthylanilin (Bd. XII, S. 159) und Äthylamin. Reduziert FEHLINGSCHE Lösung nicht. Gibt, in viel verd. Schwefelsäure gelöst, mit Dichromat eine rote, beim Umschütteln grünbraun werdende Färbung; auf Zusatz von mehr Dichromat scheiden sich dunkle Flocken ab. Gibt mit verd. Eisenchloridlösung eine gelbweiße Färbung.

**N,N-Diäthyl-N'-phenyl-hydrazin,  $\beta,\beta$ -Diäthyl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Einw. von Zinkäthyl auf Äthanazobenzol (Syst. No. 2092), neben anderen Produkten (TICHWINSKI, *ZK.* **36**, 1058; *C.* **1905** I, 80).

**N - Propyl - N - phenyl - hydrazin,  $\alpha$  - Propyl - phenylhydrazin**  $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylhydrazins und n-Propylbromid in Benzol (MICHAELIS, *B.* **30**, 2815). — Flüssig. Kp:  $247^\circ$  (korr.);  $D^{15}_4$ : 0,9471. —  $C_9H_{14}N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Chloroform + Benzol). F:  $135^\circ$ .

**N - Propyl - N - phenyl - hydrazin - hydroxypropylat, N,N-Dipropyl-N-phenyl-hydrazoniumhydroxyd**  $C_{12}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2(OH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Bromid entsteht aus Phenylhydrazin und n-Propylbromid in absolut-alkoholischer Lösung (ALLAIN-LE CANU, *Bl.* [3] **33**, 328). Das Jodid entsteht aus Phenylhydrazin und n-Propyljodid in absol. Alkohol (A.-L. C., *C. r.* **137**, 330; *Bl.* [3] **29**, 970). — Bromid  $C_{12}H_{21}N_2 \cdot Br$ . Blaßgelbliche Krystalle. Triklin pinakoidal (DE SCHULTEN, *Bl.* [3] **33**, 332; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 283). F:  $85^\circ$ ; löslich in 4 Tln. kaltem Wasser, in 1 Tl. Alkohol von 98 Vol.-% (A.-L. C., *Bl.* [3] **33**, 329). — Jodid  $C_{12}H_{21}N_2 \cdot I$ . Krystalle. Monoklin (DE SCHULTEN, *Bl.* [3] **29**, 972). F:  $110^\circ$  (A.-L. C., *Bl.* [3] **33**, 329). Leicht löslich in 5–6 Tln. absol. Alkohol, schwer in Wasser (A.-L. C., *Bl.* [3] **33**, 970).

**N-Isopropyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Isopropyl-phenylhydrazin**  $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot NH_2$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylhydrazins mit Isopropylbromid in Benzol (MICHAELIS, ILMER, *B.* **30**, 2818; M., PHILIPS, *A.* **252**, 278). Durch Verseifen des  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -isopropyl-phenylhydrazins (S. 244) mit siedenden verdünnten Säuren (WIDMAN, *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] **16**). — Farbloses Öl, das sich beim Stehen an der Luft leicht bräunt (M., PH.). — Kp<sub>172</sub>:  $185^\circ$  (M., PH.). Siedet unter gewöhnlichem Druck bei  $233^\circ$  (unter geringer Zers.) (M., PH.), bei  $236^\circ$  (M. I.).  $D^{15}_4$ : 0,9588 (M. I.). Löslich in konz. Salzsäure (M., PH.). — Reduziert FEHLINGSCHE Lösung erst in der Wärme (M., PH.). —  $C_9H_{14}N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Benzol). F:  $135^\circ$  (M., PH.).

**N - Butyl - N - phenyl - hydrazin - hydroxybutylat, N,N-Dibutyl - N - phenyl-hydrazoniumhydroxyd**  $C_{14}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2(OH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Bromid bzw. das Jodid entsteht bei der Einw. von Phenylhydrazin auf n-Butylbromid bzw. n-Butyljodid in absolut-alkoholischer Lösung (ALLAIN-LE CANU, *Bl.* [3] **33**, 327, 329). — Bromid  $C_{14}H_{25}N_2 \cdot Br$ . Krystalle. Triklin pinakoidal (DE SCHULTEN, *Bl.* [3] **33**, 333; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 284). F:  $148^\circ$  (MAQUENNESCHER Block); löslich in ca. 40 Tln. kaltem Wasser, in 23 Tln. Wasser von  $80^\circ$ , in 5–6 Tln. Alkohol von 90 Vol.-% (A.-L. C.). — Jodid  $C_{14}H_{25}N_2 \cdot I$ . Krystalle (aus Wasser). Triklin pinakoidal (DE SCHULTEN, *Bl.* [3] **33**, 332; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 283). F:  $95^\circ$  (MAQUENNESCHER Block); löslich in 4 Tln. absol. Alkohol und in 20 Tln. Wasser von  $50^\circ$  (A.-L. C.).

**N-Isobutyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Isobutyl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH_2$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylhydrazins und Isobutylbromid (Bd. I, S. 126) in Benzol (MICHAELIS, *B.* **30**, 2820; M., PHILIPS, *A.* **252**, 282). — Öl. Kp<sub>178</sub>:  $193$ – $195^\circ$ ; siedet unter gewöhnlichem Druck bei  $240$ – $245^\circ$  unter geringer Zersetzung (M., PH.).  $D^{15}_4$ : 0,9633 (M.). —  $C_{10}H_{16}N_2 + H_2SO_4$ . Schuppen. Bräunt sich an der Luft und wird schon beim Kochen mit Wasser zersetzt (M., PH.).

**N-[d-Amyl]-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -[d-Amyl]-phenylhydrazin**  $C_{11}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5] \cdot NH_2$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylhydrazins und rechtsdrehendem 1-Brom-2-methyl-butan („aktivem Amylbromid“) (Bd. I, S. 136) in Benzol (NEUBERG, FEDERER, *B.* **38**, 866). — Kp<sub>50</sub>:  $173$ – $175^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+4^\circ 45'$ ; beim Aufbewahren zeigte sich eine Erhöhung des Drehungsvermögens. Verwendung von  $\alpha$ -[d-Amyl]-phenylhydrazin zur Spaltung von racemischen Aldehyden und Ketonen in ihre optisch aktiven Komponenten: NEUBERG, FEDERER, *B.* **38**, 868. —  $C_{11}H_{18}N_2 + HCl$ . Weiße Krystalle.

**N-Isoamyl - N - phenyl - hydrazin,  $\alpha$  - Isoamyl - phenylhydrazin**  $C_{11}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot NH_2$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylhydrazins mit Isoamylbromid (Bd. I, S. 136) in Benzol (MICHAELIS, *B.* **30**, 2821; M., PHILIPS, *A.* **252**, 284). — Kp<sub>157</sub>:  $210^\circ$  (M., PH.); siedet unter gewöhnlichem Druck bei  $260^\circ$  (M., PH.),  $262^\circ$  (M.).  $D^{15}_4$ : 0,9680 (M.).

**N - Isoamyl - N-phenyl - hydrazin - jodisoamylat, N,N-Diisoamyl - N - phenyl-hydrazoniumjodid**  $C_{16}H_{29}N_2I = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11})_2(I) \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Isoamyljodid (Bd. I, S. 138) mit Phenylhydrazin in sehr konzentrierter alkoholischer Lösung

(ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **137**, 330; *Bl.* [3] **29**, 972). — Tafeln. Monoklin (DE SCHULTEN, *Bl.* [3] **29**, 974). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in 80 Tln. siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (A.-L. C.).

**N-Allyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin**  $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot NH_2$ . *B.* Man versetzt Allylanilin (Bd. XII, S. 170) in überschüssiger Salzsäure mit wäßr. Natriumnitritlösung, extrahiert mit Äther, destilliert diesen auf dem Wasserbade ab und reduziert das hierbei entstandene (nicht näher beschriebene) Allylphenylnitrosamin mit Zinkstaub und Essigsäure (MICHAELIS, CLAESSEN, *B.* **22**, 2234). Aus der Natriumverbindung des Phenylhydrazins und Allylbromid (Bd. I, S. 201) in Benzol (M., C.). Neben  $\beta$ -Allyl-phenylhydrazin aus Allylbromid und Phenylhydrazin in äther. Lösung (M., C.). — Öl. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unersetzt; siedet unersetzt bei 177° unter 109,5 mm Druck. — Reduziert in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch FEHLINGSche Lösung. Wird von wäßr. Kaliumchromatlösung nicht rot gefärbt. Eisenchlorid erzeugt Diallyldiphenyltetrazen  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2248). —  $C_9H_{12}N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Benzol). F: 137°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Benzol.

**N-Allyl-N'-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Allyl-phenylhydrazin**  $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . *B.* Neben  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin beim Eingießen von 55 g Allylbromid (Bd. I, S. 201) in die Lösung von 100 g Phenylhydrazin in 200 g reinem Äther (MICHAELIS, CLAESSEN, *B.* **22**, 2239; vgl. E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* **239**, 204). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{60}$ : 172° (E. Fl., K.). Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte (E. Fl., K.).

**N-[ $\gamma$ -Brom-allyl]-N'-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -[ $\gamma$ -Brom-allyl]-phenylhydrazin**  $C_9H_{11}N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CHBr$ . *B.* Aus 1,3-Dibrom-propen-(1) (Bd. I, S. 201) und Phenylhydrazin (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 251). —  $C_9H_{11}N_2Br + H_2SO_4$ . F: 133°.

**N-Cyclopentenyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Cyclopentenyl-phenylhydrazin**  $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_4H_7) \cdot NH_2$ . *B.* Man läßt zu einer Lösung von Anilino-cyclopenten vom Siedepunkt 260° (Bd. XII, S. 173) in 20%iger Schwefelsäure eine 10%ige wäßrige Natriumnitritlösung unter guter Kühlung fließen und reduziert das erhaltene (nicht näher beschriebene) Phenylcyclopentenylnitrosamin mit Zinkstaub und Essigsäure (NOELDEGEN, *B.* **33**, 3351). — Öl. — Hydrochlorid. Schuppen (aus Alkohol). F: 215–217° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

**N,N-Diphenyl-hydrazin**  $C_{12}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH_2$ . *B.* Man löst 1 Tl. N-Nitrosodiphenylamin (Bd. XII, S. 580) in 5 Tln. Alkohol, gibt überschüssigen Zinkstaub hinzu und versetzt dann unter guter Kühlung allmählich mit Eisessig; tritt auf erneuten Zusatz von Eisessig keine merkbare Erwärmung mehr auf und gibt eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von konz. Salzsäure keine grünblaue Färbung mehr, so wird filtriert, das Filtrat auf  $\frac{1}{4}$  des Volumens eingedampft, mit gleichviel Wasser verdünnt und durch überschüssige rauchende Salzsäure gefällt; den Niederschlag löst man in heißer, sehr verdünnter Salzsäure, filtriert vom ungelösten Diphenylamin ab und fällt aus der Lösung durch konz. Salzsäure erneut das salzsaure Salz des N,N-Diphenylhydrazins, das bei der Behandlung mit Natronlauge die freie Base liefert (E. FISCHER, *A.* **190**, 175). Man reinigt das N,N-Diphenylhydrazin durch Destillation im Vakuum (STAHEL, *A.* **258**, 243). Entsteht neben wenig Diphenylamin aus N-Nitroso-diphenylamin und Hydrazinhydrat (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2060). — Tafeln (aus Ligroin). Triklin (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 160; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 50). F: 34,5° (St.), 44° (JAEGER).  $Kp_{40-50}$ : 220° (St.). Ist bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nur teilweise unersetzt flüchtig, ein anderer Teil zerfällt dabei unter Bildung von Ammoniak, Diphenylamin und nicht flüchtigen harzartigen Produkten (E. F.).  $D^{20}$ : 1,190 (JAEGER). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform (E. F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe (E. F.). — Wirkt infolge der Schwerlöslichkeit in Wasser selbst bei Siedehitze kaum auf FEHLINGSche Lösung (E. F.). Läßt man Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Eisenchlorid usw. auf N,N-Diphenylhydrazin bei höherer Temperatur einwirken, so zerfällt der größte Teil der Base in Stickstoff und Diphenylamin, gleichzeitig bildet sich eine mehr oder weniger große Menge eines blauvioletten Farbstoffes; wird diese Oxydation in der Kälte und in sehr verd. Lösung ausgeführt, so erhält man neben diesen Produkten Tetraphenyltetrazen  $(C_6H_5)_2N \cdot N:N \cdot N(C_6H_5)_2$  (Syst. No. 2248) (E. F.). Liefert mit salpetriger Säure N-Nitroso-diphenylamin und Stickoxydul (E. F.). Mit Benzonitril (Bd. IX, S. 275) und Natrium entsteht  $\omega,\omega$ -Diphenyl-benzamidrazon  $C_6H_5 \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot N(C_6H_5)_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N(C_6H_5)_2$  (S. 258) (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 171). N,N-Diphenylhydrazin liefert mit Phosgen (Bd. III, S. 13) in Benzol N,N-Diphenylhydrazin-N'-carbonsäurechlorid (S. 304) (ACREE, *B.* **36**, 3155). Äquimolekulare Mengen N,N-Diphenylhydrazin und Harnstoff geben

bei 180°  $\omega$ - $\omega'$ -Bis-diphenylamino-biuret (S. 304) (MICHAELIS, *B.* **41**, 1432). Die gleiche Verbindung entsteht beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Biuret mit 2 Mol.-Gew. N.N-Diphenylhydrazin (M.). Liefert mit Acetessigester das Diphenylhydrazon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 344) (HANTZSCH, v. HORNOSTEL, *B.* **30**, 3008). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und konz. Salzsäure (E. F.). Sehr leicht löslich in Alkohol (EN.). Die wäbr. Lösung trübt sich beim Erwärmen durch Abscheidung von freier Base (E. F.). —  $2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Nadeln. Wird von Wasser teilweise zersetzt (E. F.). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2$ . Nadeln. F: 120—121°; schwer löslich in kaltem Alkohol (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3166).

**N.N'-Diphenyl-hydrazin, Hydrazobenzol**  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Entsteht neben Anilin, wenn Nitrobenzoldämpfe mit einer für die völlige Reduktion zu Anilin nicht ausreichenden Menge von Wasserstoff über Platin bei 230—310° geleitet werden (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **133**, 323). Man reduziert Nitrobenzol in Alkohol bei Gegenwart von Kalilauge elektrochemisch an Metallelektroden bei 60—80° bei einer Stromstärke von höchstens 17—18 Amp. pro 1 qdm und bei einer Spannung von 4—5 Volt (STRAUB, D. R. P. 79731; *Frdl.* **4**, 63; vgl. HÄUSSERMANN, *Ch. Z.* **17**, 129). Man reduziert Nitrobenzol in einer siedenden Lösung in 70%igem Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat elektrochemisch an einer Nickelkathode mit einer Stromdichte bis zu 10 Amp. pro 1 qdm (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* **5**, 108; vgl. ELBS, STOHR, *Z. El. Ch.* **9**, 531; Anilinölfabrik WÜLFING, D. R. P. 100234; *C.* **1899** I, 720). Durch elektrochemische Reduktion von in Alkali- oder Alkalisalz-Lösung suspendiertem Nitrobenzol (DARMSTÄDTER, D. R. P. 189312; *C.* **1907** II, 2002), zweckmäßig bei Gegenwart von geeigneten, in Wasser unlöslichen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol oder Xylol (DARMSTÄDTER, D. R. P. 181116; *C.* **1907** I, 1649). Bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrobenzol in (zweckmäßig gekühlter) wäbrig-alkalischer Suspension in Gegenwart von Verbindungen des Zinks, Zinns oder Bleis bei einer Stromdichte von 12 Amp. pro qdm (BAYER & Co., D. R. P. 121899, 121900; *C.* **1901** II, 153). Aus Nitrobenzol und Natriumamalgam in alkoh. Lösung (ALEXEJEW, *Z.* **1867**, 33; MOLTSCHANOWSKI, *Ж.* **14**, 225). Aus Nitrobenzol und Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung (ALEXEJEW, *Z.* **1868**, 497; TEICHMANN, *Z. Ang.* **6**, 67; E. ERDMANN, *Z. Ang.* **6**, 163). Aus Nitrobenzol durch Reduktion mit Bleischwamm in heißer alkalischer Lösung (WOHL, D. R. P. 81129; *Frdl.* **4**, 43). Aus Nitrobenzol durch Behandeln der wäbrig-alkalischen Suspension mit Eisen in der Wärme (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 138496; *C.* **1903** I, 372). Durch elektrochemische Reduktion von Azobenzol (Syst. No. 2092) in alkal. Suspension (DARMSTÄDTER, D. R. P. 196979; *C.* **1908** I, 1505). Aus Azobenzol und alkoh. Schwefelammonium (A. W. HOFMANN, *Proceedings Royal Soc. London* **12**, 576; *J.* **1863**, 424). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Azobenzol mit Aluminiumamalgam und einer Spur Wasser auf dem Wasserbade (H. WISLICIENUS, *J. pr.* [2] **54**, 65). Aus Azobenzol durch Kochen der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Zinkstaub (ALEXEJEW, *Z.* **1868**, 497). Aus Azobenzol durch Erhitzen mit Eisen in alkal. Suspension (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 138496). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Azobenzol mit einer neutralen Lösung von Chromchlorür (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 187). Aus Azobenzol beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 160—170° (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 141; **53**, 463). Neben Isoamylanilin aus Azobenzol durch eine siedende Lösung von Natriumisoamylat in Isoamylalkohol bei kurzer Einwirkung (5 Minuten) (DIELS, RHODIUS, *B.* **42**, 1075). Bei der Einw. von Wasser auf das aus Azobenzol und Äthylmagnesiumbromid entstehende Reaktionsprodukt (FRANZEN, DEIBEL, *B.* **38**, 2716, 2717). Aus Azoxybenzol (Syst. No. 2207) durch elektrochemische Reduktion in alkoh. Natronlauge an einer Platin-kathode (HABER, C. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **32**, 374). Aus Azoxybenzol in Alkohol mit Natriumamalgam (A., *Z.* **1867**, 34) oder mit einer neutralen Lösung von Chromchlorür (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 187). Aus Isobutyliden-dianilin (Bd. XII, S. 189) durch Oxydation mit Luft-sauerstoff, neben Isobutyraldehyd (FRIEDJUNG, MOSSLER, *M.* **22**, 463, 465).

*Darst.* In eine Mischung von 50 g Nitrobenzol, 180 cem 30%iger Natronlauge, 20 cem Wasser und 50 cem Alkohol trägt man unter energischem Rühren allmählich solange Zinkstaub (100—125 g) ein, bis die Flüssigkeit, die zuerst stark rot geworden ist, nur noch schwach gelblich gefärbt ist; man rührt noch ca. 15 Minuten, fügt dann ca. 1 l kaltes Wasser hinzu, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und entzieht dem Zinkschlamm das Hydrazobenzol durch Auskochen mit ca.  $\frac{3}{4}$  l Alkohol; nach guter Abkühlung saugt man das auskristallisierte Hydrazobenzol ab und benutzt die Mutterlauge zu nochmaligem Auskochen des Zinkschlammes (EMIL FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 10. Aufl. [Berlin 1922], S. 11).

Täfelchen (aus Alkohol + Äther). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 267). F: 126—127° (RASSOW, LUMMERZHEIM, *J. pr.* [2] **64**, 138), 126° (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3846).  $D^{16}_4$ : 1,158 (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 267). Löslich in Alkohol, etwas weniger in Benzol, sehr wenig in Wasser, kaum löslich in Essigsäure (A. W. H.). 100 Tle. einer bei 16° gesättigten Lösung in absol. Alkohol enthalten 5 Tle. Hydrazobenzol (MOLTSCHANOWSKI, *Ж.* **14**, 226). Innere Reibung: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 655. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1599,1 Cal., bei konstantem Vol.: 1598,0 Cal. (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 163), 1603,9 Cal. (LEMOULT,

*C. r.* 143, 773; *A. ch.* [8] 13, 571). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Azobenzol und Anilin (*A. W. H.*). Die alkoh. Lösung des Hydrazobenzols geht an der Luft allmählich in Azobenzol über (*A. W. H.*), rascher in Gegenwart von etwas Alkali (*MANCHOT, C. 1900 I.* 132; *A.* 314, 193; *BISTRZYCKI, B.* 33, 476), dabei wird auf je 1 Mol.-Gew. Hydrazobenzol 1 Mol.-Gew. Sauerstoff verbraucht, indem zugleich 1 Mol.-Gew. Alkalisuperoxyd entsteht (*MA., HERZOG, A.* 316, 331). Azobenzol entsteht auch bei der Oxydation von Hydrazobenzol mit salpetriger Säure, Silbernitrat, Chlor, Brom, Jod, chromsaurem oder übermangansaurem Kali (*A. W. H.*). Ebenso wirkt Quecksilberacetamid (*FORSTER, Soc.* 73, 793). Hydrazobenzol gibt beim Erhitzen mit gepulvertem Ätzkali auf dem Wasserbade Azobenzol und Spuren von 2-Oxy-azobenzol (*Syst. No.* 2112) (*BACOVESCU, B.* 42, 2939). Hydrazobenzol wird durch Erhitzen mit Eisen und Natronlauge zu Anilin reduziert (*WEILER-TER MEER, D. R. P.* 138496). Bei der Einw. von starken Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auf Hydrazobenzol entstehen Benzidin (*Bd. XIII, S.* 214) (*ZININ, J. pr.* [1] 36, 93; *A. W. HOFMANN, Proc. Roy. Soc. London* 12, 577; *J.* 1863, 424) und in geringer Menge Diphenylin (*H. SCHMIDT, G. SCHULTZ, A.* 207, 330). Über die Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin und Diphenylin unter verschiedenen Reaktionsbedingungen vgl.: *VAN LOON, C. 1904 I.* 792; *R.* 23, 62; *HOLLEMAN, VAN LOON, C. 1904 I.* 793. Zum Mechanismus der Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin durch Mineralsäure vgl. *TICHWINSKI, Z.* 35, 667; *C. 1903 II.* 1270. Benzidin entsteht auch bei längerem Kochen von Hydrazobenzol mit Natriumdisulfitlösung (*BUCHERER, SEYDE, J. pr.* [2] 77, 408, 412). Bei Behandlung von Hydrazobenzol mit Ameisensäure erhält man N,N'-Diformyl-benzidin (*Bd. XIII, S.* 227) (*STERN, B.* 17, 379). Bei Behandlung von Hydrazobenzol mit siedender 50%iger Essigsäure oder mit Eisessig bei Zimmertemperatur entsteht Benzidin (*RASSOW, RÜLKE, J. pr.* [2] 65, 103), bei längerem Kochen mit Eisessig N,N'-Diacetyl-benzidin (*Bd. XIII, S.* 227) (*SACHS, WHITTAKER, B.* 35, 1435). Wärmetönung bei der Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin: *LEMOULT, C. r.* 143, 774; *A. ch.* [8] 13, 572. Einw. von salpetriger Säure unter Kühlung: *BAEYER, B.* 2, 683; *E. FISCHER, A.* 190, 181 Anm. Bei der Einw. von Hydrazobenzol auf Nitrosobenzol in heißer konzentrierter alkoholischer Lösung entstehen Azobenzol und Phenylhydroxylamin (*RAMBERGER, B.* 33, 3508; vgl. *SPITZER, C. 1900 II.* 1108; *HABER, C. SCHMIDT, Ph. Ch.* 32, 280); in alkoholisch-alkalischer Lösung bilden sich Azoxybenzol und Azobenzol (*HA., C. SCH.; vgl. BAM., B.* 33, 3509). Hydrazobenzol liefert mit Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung Azobenzol und Azoxybenzol (*HA., C. SCH., Ph. Ch.* 32, 280). Gibt beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 120–130° Anilin und Azobenzol (*BIEHRINGER, BUSCH, B.* 36, 339). Als Produkte der Einw. von Formaldehyd auf Hydrazobenzol sind Methylen-bis-hydrazobenzol  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5)]_2CH_2$  (*S.* 126) und 1.2.4.5-Tetraphenyl-1.2.4.5-tetrazin-hexahydrid (*Syst. No.* 4011) erhalten worden; je nach den Versuchsbedingungen erhält man eines der beiden Produkte in überwiegender Menge: kocht man Hydrazobenzol in absol. Alkohol mit der äquimolekularen Menge 40%iger wäbr. Formaldehydlösung, so tritt das Tetraphenyltetrazinhexahydrid als Hauptprodukt auf (*RASSOW, J. pr.* [2] 64, 131; *RA., LUMMERZHEIM, J. pr.* [2] 64, 138; vgl. *BISCHOFF, B.* 31, 3250); löst man 2 g Hydrazobenzol heiß in 10 g 90%igem Alkohol, läßt die Lösung einige Minuten abkühlen, jedoch nicht bis zur beginnenden Ausscheidung des Hydrazobenzols, gibt dann 20 Tropfen (ca. 1 g) wäbrige 38–40%ige Formaldehydlösung hinzu und läßt erkalten, so erhält man vorwiegend Methylen-bis-hydrazobenzol (*RA., J. pr.* [2] 64, 132; *RA., LUMMERZHEIM, J. pr.* [2] 64, 146; vgl. dazu *BISCHOFF, B.* 31, 3250). Hydrazobenzol gibt mit Acetaldehyd neben anderen Produkten 3-Methyl-1.2-diphenyl-hydrazomethylen  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CH_3$  (*Syst. No.* 3460); außerdem tritt beim Arbeiten in äthylalkoholischer Lösung und bei Verwendung von überschüssigem Aldehyd 3-[β-Äthoxy-propyl]-1.2-diphenyl-hydrazomethylen  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$  (*Syst. No.* 3504) auf (*RA., J. pr.* [2] 64, 132; *RA., LU., J. pr.* [2] 64, 151); in methylalkoholischer Lösung erhält man 3-[β-Methoxy-propyl]-1.2-diphenyl-hydrazomethylen (*Syst. No.* 3504) (*RA., J. pr.* [2] 64, 133; *RA., LU., J. pr.* [2] 64, 160, 162); arbeitet man unter Ausschluß von Alkoholen in Petroläther, so wird 3-[β-Oxy-propyl]-1.2-diphenyl-hydrazomethylen (*Syst. No.* 3504) erhalten (*RA., J. pr.* [2] 64, 133; *RA., LU., J. pr.* [2] 64, 160, 161). Hydrazobenzol liefert mit Propionaldehyd in Alkohol Propylen-bis-hydrazobenzol und 3.6-Diäthyl-1.2.4.5-tetraphenyl-1.2.4.5-tetrazin-hexahydrid (*Syst. No.* 4011) (*RASSOW, BAUMANN, J. pr.* [2] 80, 516), mit Onanthol (*Bd. I, S.* 695) in Alkohol 3.6-Dihexyl-1.2.4.5-tetraphenyl-1.2.4.5-tetrazin-hexahydrid (*RA., BAU., J. pr.* [2] 80, 515). — Beim Erwärmen von Hydrazobenzol mit Benzaldehyd entsteht Azobenzol (*CLEVE, Bl.* [2] 45, 188). Beim Erhitzen von Hydrazobenzol mit Benzaldehyd in Gegenwart von Eisessig (*RA., RÜLKE, J. pr.* [2] 65, 102) oder Zinkchlorid (*CLEVE, Bl.* [2] 45, 188) erhält man N,N'-Dibenzal-benzidin (*Bd. XIII, S.* 224). Einw. von Ameisensäure auf Hydrazobenzol s. o. Beim Kochen mit der zehnfachen Menge Eisessig wird N,N'-Diacetyl-benzidin (*Bd. XIII, S.* 227) gebildet (*SACHS, WHITTAKER, B.* 35, 1435). Aus Essigsäureanhydrid und

Hydrazobenzol erhält man in der Kälte N-Acetyl-hydrazobenzol (S. 244) (STERN, *B.* 17, 380), bei mehrstündigem Kochen N,N'-Diacetyl-hydrazobenzol (S. 246) (H. SCHMIDT, G. SCHULTZ, *A.* 207, 327). Läßt man auf trocknes Hydrazobenzol überschüssiges Benzoylchlorid ohne Verdünnungsmittel einwirken, so erhält man N,N'-Dibenzoyl-benzidin (Bd. XIII, S. 228) (STERN, *B.* 17, 379; BIEHRINGER, BUSCH, *B.* 36, 137). Läßt man 60 g Hydrazobenzol, gelöst in 100 g Pyridin, mit 55 g Benzoylchlorid mehrere Stunden stehen, so bildet sich fast quantitativ N-Benzoyl-hydrazobenzol (S. 258) (FREUNDLER, *C. r.* 136, 1553; *Bl.* [3] 29, 824). Hydrazobenzol, mit überschüssigem Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin behandelt, gibt N-Benzoyl-hydrazobenzol und N,N'-Dibenzoyl-hydrazobenzol (S. 261) (FR., *C. r.* 136, 1554; *Bl.* [3] 29, 827; vgl. BIE., *Bu.*, *B.* 36, 138). Kocht man Hydrazobenzol in äther. Lösung mit Benzoylchlorid und Magnesiumoxyd (RASSOW, *J. pr.* [2] 64, 135; RA., BAUMANN, *J. pr.* [2] 80, 517) oder behandelt man es in alkoh. Lösung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von gelöschtem Kalk (BIE., *Bu.*), so bildet sich nur N-Benzoyl-hydrazobenzol. Durch Einw. von Hydrazobenzol auf Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Alkohol bei 120° entstehen Azobenzol und Benzanilid (FR., *C. r.* 134, 1510; BIE., *Bu.*, *B.* 35, 1968). Einw. von entwässelter Oxalsäure auf Hydrazobenzol bei 150°: BANDROWSKI, *B.* 17, 1184. Beim Erhitzen von Hydrazobenzol mit 2 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) auf 120—130° entsteht neben anderen Produkten N,N,N',N'-Diphtalyl-benzidin (Syst. No. 3218) (BANDROWSKI, *B.* 17, 1181). Hydrazobenzol addiert Phenylisocyanat (2 Mol.-Gew.) in Gegenwart von etwas Benzol bei 150° unter Bildung von Hydrazobenzol-N,N'-dicarbonsäure-dianilid  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$  (S. 315) (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* 23, 490). Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von Hydrazobenzol und Phenylsenföf wird 1.2.4-Triphenyl-thiosemicarbazid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  (S. 305) gebildet (MARCKWALD, *B.* 25, 3115). Hydrazobenzol liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 150—160° Thio-carbanilid (Bd. XII, S. 394) (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* 36, 3846). Beim Erhitzen mit Acetessigester entsteht 1.2-Diphenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) (v. PERGER, *M.* 7, 194; *B.* 19, 2140; A. MÜLLER, *B.* 19, 1774; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 39563; *Frdl.* 1, 215; vgl. KNORR, *A.* 233, 143, 144). Beim Vermischen der heißen alkoholischen konzentrierten Lösungen von Hydrazobenzol und Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) entsteht Phthalidylhydrazo-

benzol  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} N(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ O \end{matrix}$  (Syst. No. 2652) (ALLENDORFF, *B.* 24, 2350). Beim

Erhitzen von Hydrazobenzol mit Azoxybenzol (Syst. No. 2207) und alkoh. Kalilauge entsteht Azobenzol (FREUNDLER, *Bl.* [3] 31, 459). Alloxan (Syst. No. 3627) wirkt schon in der Kälte in wäbrig-alkoholischer Lösung auf Hydrazobenzol ein unter Bildung von Azobenzol, während es selbst in Alloxantin (Syst. No. 3637) übergeht (PELIZZARI, *G.* 17, 256). — Über Farbstoffe, die aus Hydrazobenzol und Nitrosophenolen bzw. Nitrosoverbindungen tertiärer Basen beim Erhitzen mit Salzsäure erhalten werden, s. HOMOLKA, D. R. P. 40369; *Frdl.* 1, 561.

**Triphenylhydrazin**  $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5)_2$ . *B.* Durch Einw. von N-Phenylhydroxylamin auf Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (BUSCH, HOBEIN, *B.* 40, 2100). Bei der Einw. von Ferrocyan-kalium auf Benzoldiazoniumchlorid entsteht neben anderen Produkten ein rotes Öl, das bei der Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak Triphenylhydrazin liefert (EHRENPREIS, *C.* 1907 I, 1789). — Nadeln (aus Benzol-Petroläther), die sich bei 139° bräunen und bei 142° schmelzen (B., H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol (B., H.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (B., H.). Hat keine basischen Eigenschaften (B., H.). In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, die Farbe geht über Grünlich in Violett über (B., H.). Die Lösung in Eisessig verhält sich ähnlich, beim Kochen wird sie farblos (B., H.). Mit salpetriger Säure entsteht N-Nitroso-triphenylhydrazin (Syst. No. 2067) (B., H.). Alkoholische oder ätherische Salzsäure lagert um zu N-Phenyl-benzidin (Bd. XIII, S. 222) (B., H.).

**Tetraphenylhydrazin**  $C_{24}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5)_2$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von Diphenylamin in wasserfreiem Äther mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat, läßt 12 Stdn. stehen und gibt dann Jod (1 At.-Gew. auf je 1 At.-Gew. Natrium), gelöst in Äther, hinzu (CHATTAWAY, INGLE, *Soc.* 67, 1091). Aus Diphenylamin durch Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol oder mit Kaliumpermanganat in Aceton (WIELAND, GAMBARJAN, *B.* 39, 1500). Aus Diphenylamin und Diacetylperoxyd in kaltem Äther neben anderen Produkten (GAMBARJAN, *B.* 42, 4011). — Prismen (aus 1 Vol. Chloroform + 5 Vol. Alkohol). Rhombisch (LAPWORTH, *Soc.* 67, 1092). F: 149° (G., *B.* 42, 4011). Schmilzt nicht unzersetzt bei 147°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in heißem Alkohol (CH., I.). Löst sich in konz. Schwefelsäure violett, dann sofort tief blau (W., G., *B.* 39, 1501). Zur Erklärung dieser Farbreaktion vgl. W., G., *B.* 39, 1501, 3036; W., *B.* 40, 4260; 41, 3482<sup>1)</sup>. Mit Salz-

<sup>1)</sup> Vgl. ferner nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] WIELAND, *A.* 381, 200, 210.

säure oder mit Eisessig treten ebenfalls charakteristische Färbungen auf; gleichzeitig wird das Molekül zerlegt, wobei Diphenylamin auftritt (W., G., *B.* **39**, 1501). In konz. Schwefelsäure wird außerdem ein Teil in N,N'-Diphenyl-benzidin (Bd. XIII, S. 223) umgelagert (W., G., *B.* **39**, 1503). Bei der Einw. von äther. Salzsäure im Überschuß in trockenem Benzol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre erhält man nach vorübergehender Blaugrünfärbung 4-[4-Chlor-anilino]-triphenylamin (Bd. XIII, S. 80), neben Diphenylamin und sehr wenig N,N'-Diphenyl-benzidin (GAMBARJAN, *B.* **41**, 3508). Durch sehr schwache Säuren, z. B. Phenol, wird Tetraphenylhydrazin ebenfalls gespalten unter Bildung von Diphenylamin, jedoch ohne daß Färbung entsteht (W., G., *B.* **39**, 1503). Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig liefert ebenfalls Diphenylamin (W., G., *B.* **39**, 1503).

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Mono-oxo-Verbindungen.*

**Methylen-bis-hydrazobenzol**  $C_{25}H_{24}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5)]_2CH_2$ . Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (RASSOW, LUMMERZHEIM, *J. pr.* [2] **64**, 148). — *B.* Bei der Einw. einer wäbr. 38—40%igen Lösung von Formaldehyd (Bd. I, S. 558) auf eine Lösung von Hydrazobenzol in 90%igem Alkohol (R., L., *J. pr.* [2] **64**, 146). — Weiße Tafeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Leicht löslich in kaltem Äther, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in heißem 90%igem Alkohol, etwas schwerer in hochsiedendem Petroläther. — Wird durch Säuren leicht zerlegt. Liefert mit Formaldehyd in siedendem Alkohol 1.2.4.5-Tetraphenyl-1.2.4.5-tetrazin-hexahydrid (Syst. No. 4011). Beim Behandeln mit Thioessigsäure entsteht N-Acetyl-hydrazobenzol (S. 244).

**Methylen-phenylhydrazin, Formaldehyd-phenylhydrazon**  $C_7H_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH_2$ . Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Äthylacetat bestimmt (WALKER, *Soc.* **69**, 1282). — *B.* Beim Vermischen von Formaldehyd mit einer essigsäuren Lösung von 2-Mol.-Gew. Phenylhydrazin, neben dimerem Methylen-phenylhydrazin (s. u.) (WALKER). — Wurde nicht frei von der dimeren Verbindung erhalten. Blättchen (aus Benzol). Schmilzt zwischen 160° und 180° (WAL.; vgl. auch HANS EULER, ASTRID ETTLER, *B.* **39**, 50 Anm. 1)<sup>1)</sup>. Sehr schwer löslich (WAL.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 984, 985. — Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit Natrium in das dimere Methylen-phenylhydrazin über (WAL.). Beim Erwärmen mit einem großen Überschuß von Formaldehyd auf dem Wasserbade entsteht. Bis-[(β-methylen-α-phenyl-hydrazino)-methyl]-äther (?) (s. u.) (WAL.).

**Methanazobenzol, Benzolazomethan**  $C_7H_8N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH_3$  s. Syst. No. 2092.

**Dimeres Methylen-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{16}N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH_2)_2$ . Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Toluol bestimmt (WALKER, *Soc.* **69**, 1283). — *B.* Bei 1/2-stdg. Erwärmen von 12 g Methylen-phenylhydrazin (s. o.) mit 100 g einer 9 g Natrium enthaltenden Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade (W.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210—211,5°. — Geht durch Kochen mit Toluol allmählich teilweise in monomeres Methylen-phenylhydrazin über. Verbindet sich mit Formaldehyd zu Bis-[(β-methylen-α-phenyl-hydrazino)-methyl]-äther (?) (s. u.).

**Nitromethylen-phenylhydrazin**  $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot NO_2$  s. S. 235.

**Jodnitromethylen-phenylhydrazin**  $C_7H_6O_2N_3I = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot NO_2$  s. S. 308.

**Nitromethylen-methylphenylhydrazin**  $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot NO_2$  s. S. 235.

**Methylen-diphenylhydrazin, Formaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2N:N:CH_2$ . *B.* Bei 1/2-stdg. Erhitzen von 6 g N,N-Diphenyl-hydrazin mit 34%iger Formaldehydlösung in wenig Alkohol auf dem Wasserbade (MAURENBRECHER, *B.* **39**, 3583; *C.* **1907** I, 18). — Tafeln. F: 34—35°.

**Bis-[(β-methylen-α-phenyl-hydrazino)-methyl]-äther (?)**  $C_{16}H_{18}ON_4 = [C_6H_5 \cdot N(N:CH_2) \cdot CH_2]_2O$  (?). Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Toluol bestimmt (WALKER, *Soc.* **69**, 1284). — *B.* Bei kurzem Erwärmen von Methylen-phenylhydrazin (s. o.) oder dimerem Methylen-phenylhydrazin (s. o.) mit einem großen Überschuß von Formaldehyd auf dem Wasserbade (W.). — Prismen (aus Äther). F: 139—140°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und Äther. Wird in äther. Lösung von trockenem Chlorwasserstoff sofort zersetzt.

**Bis-[methylen-phenyl-hydrazino]-methan, Methylen-bis-[methylen-phenyl-hydrazin]**  $C_{15}H_{16}N_4 = [C_6H_5 \cdot N(N:CH_2)]_2CH_2$  oder  $[C_6H_5 \cdot N \text{---} CH_2 \text{---} N]_2CH_2$ .

<sup>1)</sup> Über Schmelzpunktbestimmungen am Methylen-phenylhydrazin vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] HESS, *B.* **48**, 2068; WOKER, *B.* **49**, 2317 Anm. 1.

a) Höherschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Toluol bestimmt (WALKER, *Soc.* **69**, 1281). — *B.* Beim Versetzen einer wäbr. Lösung von Formaldehyd mit wenig Phenylhydrazin (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* **18**, 3300; WALKER, *Soc.* **69**, 1280; vgl. dazu ILJIN, *B.* **42**, 2886). — Tafeln (aus Alkohol + Toluol). F: 183—184° (WE., T.; WA.). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Essigester (WA.). — Wird durch Chlorwasserstoff in Äther sowie durch Eisessig zersetzt (WA.). Wird von Natriumäthylat nicht verändert (WA.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist bestimmt (GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 1361; WALKER, *Soc.* **69**, 1281). — *B.* Bei 3-tägigem Stehen von überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin mit Methylal (G.). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Formaldehydlösung auf einen großen Überschuß von salzsaurem Phenylhydrazin (WA.). — Prismen (aus Alkohol). F: 111—113° (WA.), 112° (G.). 100 Tle. kochenden Alkohols lösen 7,2 Tle. (WA.). — Wird durch Chlorwasserstoff in Äther sowie durch Eisessig zersetzt, von Natriumäthylat nicht verändert (WA.).

**Verbindung**  $C_{16}H_{18}ON_4$  (?) aus Formaldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin s. S. 115.

**Verbindungen**  $C_{22}H_{24}N_6$  (?) und  $C_{30}H_{32}N_8$  (?) aus polymerisiertem Formaldehyd und essigsäurem Phenylhydrazin s. S. 115.

**Äthyliden-phenylhydrazin, Acetaldehyd-phenylhydrazon**  $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (E. FISCHER, *B.* **29**, 796, 797).

**Bildung.** Acetaldehyd-phenylhydrazon wird als wechselnd zusammengesetztes Gemisch zweier — wahrscheinlich stereoisomerer (vgl. dazu E. FISCHER, *B.* **29**, 794; LOCKEMANN, LIESCHE, *A.* **342**, 45; LAWS, SIDGWICK, *Soc.* **99** [1911], 2093) — Formen erhalten: bei der Einw. von Acetaldehyd (Bd. I, S. 594) auf Phenylhydrazin in Äther (E. FI., *A.* **190**, 136; **236**, 137 Anm.; *B.* **29**, 795; **30**, 1240; BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 88) oder Petroläther (LO., LIE., *A.* **342**, 25; vgl. LAWS, SI., *Soc.* **99** [1911], 2085); bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen von 1 Tl. Äthanazobenzol (Syst. No. 2092) mit 10 Tln. 60%iger Schwefelsäure (E. FI., *B.* **29**, 795) oder bei der Einw. einer Natriumäthylatlösung auf Äthanazobenzol (BA., PE., *B.* **36**, 57); durch Behandeln von salzsaurem Acetiminäthyläther (Bd. II, S. 182) in Gegenwart von Phenylhydrazin mit Natriumamalgam in verd. Schwefelsäure (HENLE, *B.* **35**, 3042); beim Erhitzen von Brenztraubensäure-phenylhydrazon über den Schmelzpunkt (E. FISCHER, JOURDAN, *B.* **16**, 2242). Wärmetönung für die Bildung aus Acetaldehyd und Phenylhydrazin: LANDRIEU, *C. r.* **141**, 359.

Zur Isolierung der höherschmelzenden Form kristallisiert man das rohe Acetaldehyd-phenylhydrazon aus 75%igem, mit etwas Alkalilauge, Barytwasser oder Ammoniak versetztem Alkohol um (LOCKEMANN, LIESCHE, *A.* **342**, 27, 28; vgl. E. FISCHER, *B.* **29**, 796; BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 89) oder behandelt das feste Rohprodukt mit gasförmigem Ammoniak (LO., LIE.). Die höherschmelzende Form entsteht auch durch Behandeln der niedrigerschmelzenden Form mit alkalischem 75%igem Alkohol (LO., LIE.).

Zur Isolierung der niedrigerschmelzenden Form aus dem rohen Acetaldehyd-phenylhydrazon kristallisiert man dieses aus 75%igem, mit etwas wäßriger schwefliger Säure versetztem Alkohol um oder übergießt das feste Rohprodukt mit  $SO_2$ -Lösung (LOCKEMANN, LIESCHE, *A.* **342**, 29). Die niedrigerschmelzende Form entsteht auch beim Übergießen der höherschmelzenden Form mit schwefliger Säure (LO., LIE.).

**Physikalische Eigenschaften der beiden Formen des Acetaldehyd-phenylhydrazons und ihre wechselseitige Umwandlung.**

Die höherschmelzende Form bildet farblose Nadeln oder Tafelchen; sie ist isomorph mit der niedrigerschmelzenden Form (LAWS, SIDGWICK, *Soc.* **99** [1911], 2087, 2092; vgl. LO., LIE.). F: 98—101° (E. FISCHER, *B.* **29**, 796; LOCKEMANN, LIESCHE, *A.* **342**, 28).  $Kp_{20-21}$ : 236—237° (LAWS, SI., *Soc.* **99** [1911], 2092; vgl. auch BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 89; LO., LIE.). Löslich in 20 Tln. siedendem Petroläther (E. FI., *B.* **29**, 797). Über das Gleichgewicht mit der niedrigerschmelzenden Form in verschiedenen indifferenten Solvenzien vgl.: LO., LIE.; ROBERTSON, *Soc.* **87**, 1301; LAWS, SI., *Soc.* **99** [1911], 2089, 2093. Geht beim Behandeln mit schwefliger Säure in die niedrigerschmelzende Form über (LO., LIE.).

Die niedrigerschmelzende Form bildet ebenfalls farblose Nadeln oder Tafelchen; ist isomorph mit der höherschmelzenden Form (LAWS, SI., *Soc.* **99** [1911], 2087, 2092; vgl. LO., LIE.). F: 57° (LO., LIE.).  $Kp_{20}$ : 133—136° (LAWS, SI., *Soc.* **99** [1911], 2091; vgl. E. FI., *A.* **236**, 137 Anm.; *B.* **29**, 796). Über das Gleichgewicht mit der höherschmelzenden Form in verschiedenen indifferenten Solvenzien vgl.: LO., LIE.; ROBERTSON, *Soc.* **87**, 1301; LAWS, SI., *Soc.* **99** [1911], 2089, 2093. Geht beim Behandeln mit alkalihaltigem 75%igem Alkohol in die höherschmelzende Form über (LO., LIE.).

**Chemisches Verhalten des Acetaldehyd-phenylhydrazons.** Die alkoh. Lösung von Acetaldehyd-phenylhydrazon ist bei Luftzutritt stark lichtempfindlich; angesäuerte Lösungen werden schneller verändert als neutrale; die eintretende Gelb- bis Orangefärbung beruht



auf Oxydationsreaktionen, die langsam auch im Dunkeln erfolgen, aber durch Licht erheblich beschleunigt werden (STOBBE, NOWAK, *B.* **46** [1913], 2894, 2900; vgl. BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 984, 986). Bei längerem Erhitzen am Rückflußkühler entsteht etwas Diacetylosazon (S. 159) (JAPP, KLINGEMANN, *A.* **247**, 223). Diacetylosazon entsteht auch beim Stehen der essigsäuren Lösung mit Phenylhydrazin oder bei der Einw. von Quecksilberoxyd auf die Chloroformlösung (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2124). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung in der Kälte entsteht neben anderen Produkten Acetophenon (v. PECHM.). Auch wenn durch eine mit wäbr. Kalilauge versetzte alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur andauernd Luft geleitet wird, bildet sich Acetophenon (BILTZ, WIENANDS, *A.* **308**, 16). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung entstehen Äthylamin und Anilin (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1512). Bei der Einw. von Brom in äther. Lösung erhält man bromwasserstoffsäures Acetaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (Syst. No. 2068) (FREER, *Am.* **21**, 31). Liefert bei der Einw. von Isoamylnitrit, zweckmäßig in Gegenwart von Pyridin bei Zimmertemperatur, Benzolazoacetaldoxim (Syst. No. 2092) (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 57, 86, 87). Beim Übergießen mit überschüssiger, annähernd wasserfreier Blausäure entsteht  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-propionsäurenitril (S. 323) (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **25**, 2058; vgl. LOCKEMANN, LIESCHE, *A.* **342**, 22). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Gegenwart von Äther entstehen  $\alpha$ , $\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (S. 261) und  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -Tribenzoyl-phenylhydrazin (S. 261), mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung dagegen bildet sich Acetaldehyd-benzoylphenylhydrazon (S. 251) (Lo., LIE.). Acetaldehyd-phenylhydrazon spaltet bei der Einw. von siedender verdünnter wäßriger Brenztraubensäurelösung Acetaldehyd ab (E. FISCHER, *A.* **253**, 63). Benzoldiazoniumchloridlösung erzeugt Formazylmethan  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (BAM., PEM., *B.* **36**, 54, 87).

**Äthanazobenzol, Benzolazoäthan**  $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_2H_5$  s. Syst. No. 2092.

**[ $\alpha$  - Nitro - äthyliden] - phenylhydrazin**  $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$  s. S. 245.

**Nitroacetaldehyd - phenylhydrazon**  $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (MEISTER, *B.* **40**, 3445). — *B.* Bei der Einw. des Natriumsalzes des Nitroacetaldoxims (Bd. I, S. 627) auf Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung (M., *B.* **40**, 3443). — Weiße Blättchen (aus Petroläther). F: 74–74,5°. Zersetzt sich an der Luft. Löslich in Ätzlauge, langsamer in Ammoniak und Sodalösung mit goldgelber Farbe. Beim Vermischen mit verd. Säure tritt vorübergehend Grün- bis Grünblaufärbung auf. Die wäßrig-alkoholische Lösung reagiert sauer auf Lackmus; reduziert Silberlösung in der Kälte, ebenso FEHLINGSche Lösung. Die neutrale Lösung des Natriumsalzes gibt mit Silbersalzen grünlichgraue, sofort schwarz werdende Flocken, mit Ferrisalzen einen blutroten Niederschlag.

**Äthyliden-methylphenylhydrazin, Acetaldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) : N : CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetaldehyd und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) in Petroläther (STEVENS, WARD, *Soc.* **125** [1924], 1328). — Farbloses Öl;  $K_{p_{25}}$ : 136° (Sr., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 986.

**Äthyliden - diphenylhydrazin, Acetaldehyd - diphenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_2 = (C_6H_5)_2N : N : CH \cdot CH_3$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* **25**, 2063). — *B.* Aus N,N-Diphenylhydrazin (S. 123) und Acetaldehyd in Äther (v. ML., P., R.) oder Alkohol (MAURENBRECHER, *B.* **39**, 3584; *C.* **1907** I, 18). — Tafeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 60–61° (v. ML., P., R.), 59–60° (MAU.). Schwer löslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; konz. Salzsäure löst mit gelber, konz. Schwefelsäure mit anfänglich gelber, schließlich rein blauer Farbe (v. ML., P., R.). — Lagert leicht Blausäure an unter Bildung von  $\alpha$ -[ $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-hydrazino]-propionsäure-nitril (S. 323) (v. ML., P., R.).

**$\alpha$ , $\alpha$  - Bis - [ $\beta$  - äthyliden -  $\alpha$  - phenyl - hydrazino] - äthan, Äthyliden-bis-[äthyliden-phenylhydrazin]**  $C_{18}H_{22}N_4 = [C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot CH_3)]_2CH \cdot CH_3$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (CAUSSE, *Bl.* [3] **19**, 146). — *B.* Entsteht, neben Acetaldehyd-phenylhydrazon, beim Versetzen einer phosphorsäuren Lösung von Phenylhydrazin mit Acetaldehyd, gelöst unter Zusatz von Phosphorsäure in Wasser (C., *Bl.* [3] **19**, 145; vgl. C., *Bl.* [3] **17**, 242; E. FISCHER, *B.* **30**, 1241). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 109–110° (C., *Bl.* [3] **19**, 146).

**Propyliden-bis-hydrazobenzol**  $C_{27}H_{28}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5)]_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Hydrazobenzol (S. 123) und Propionaldehyd (Bd. I, S. 629) bei gewöhnlicher Temperatur, neben wenig 1.2.4.5-Tetraphenyl-3.6-diäthyl-1.2.4.5-tetrazin-hexahydrid (Syst. No. 4011) (RASSOW, BAUMANN, *J. pr.* [2] **80**, 516). — F: 152°.

**Propyliden-phenylhydrazin, Propionaldehyd-phenylhydrazon**  $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei allmählichem Versetzen von 10 Tln. Phenylhydrazin mit 6 Tln. Propionaldehyd unter Abkühlung E. FISCHER, *A.* **236**, 137). — Farbloses Öl, das sich

an der Luft rot färbt (BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 988; vgl. E. Fl.). Siedet bei 180 mm Druck gegen 205° (E. Fl.). Absorptionsspektrum: B., T. — Liefert beim Mischen mit der gleichen Menge gepulvertem trockenem Zinkchlorid in lebhafter Reaktion 3-Methyl-indol (Skatol) (Syst. No. 3070) (E. Fl.). Beim Behandeln mit der äquimolekularen Menge 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol (Bd. V, S. 273) in warmer alkoholischer Lösung entsteht 2.4.6-Trinitro-hydrazo-benzol (Syst. No. 2068) (CIUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] **15** II, 240; *G.* **37** I, 216). — Pikrat  $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157° (C., A.).

[ $\alpha$ -Nitro-propyriden]-phenylhydrazin  $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_2H_5$  s. S. 246.

**Propyriden-methylphenylhydrazin, Propionaldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) : N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim allmählichen Eingießen von 3 Tln. Propionaldehyd in 4 Tle. abgekühltes  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (DEGEN, A. **236**, 162). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{170}$ : 198° (korr.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 987. — Liefert beim Erhitzen mit der 5-fachen Menge Zinkchlorid auf 135° 1.3-Dimethyl-indol (Syst. No. 3070) (E. FISCHER, A. **236**, 163).

**Propyriden-diphenylhydrazin, Propionaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2N : N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus N,N-Diphenyl-hydrazin und Propionaldehyd in Alkohol (MAURENBRECHER, *B.* **39**, 3584; *C.* **1907** I, 18). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 20—21°.

**Isopropyriden-phenylhydrazin, Aceton-phenylhydrazon**  $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . B. Aus Phenylhydrazin und überschüssigem Aceton (Bd. I, S. 635) (REISEN-EGGER, *B.* **16**, 662; E. FISCHER, A. **236**, 126); Wärmetönung dieser Reaktion: LANDRIEU, *C. r.* **141**, 358. Aceton-phenylhydrazon läßt sich auch darstellen durch Übergießen von  $\omega$ -phenyl-carbazinsäurem Phenylhydrazin (S. 286) mit Aceton (FREUNDLER, *Bl.* [3] **25**, 862). — Öl. Erstarrt im Kältegemisch (MICHAELIS, SCHMIDT, A. **252**, 305) und schmilzt dann bei 26,6° (BLANKSMA, *Chem. Weekblad* **9** [1912], 924).  $Kp_{50}$ : 163°,  $Kp_{44}$ : 160°,  $Kp_{31}$ : 153°,  $Kp_{16}$ : 140° (BLANKSMA). Bildet ein gelbes krystallinisches Hydrat  $C_9H_{12}N_2 + H_2O$  (ARNOLD, *B.* **30**, 1015), das nach LANDRIEU bei 35°, nach BLANKSMA bei 32,8° schmilzt. Aceton-phenylhydrazon ist leicht löslich in kalten verdünnten Mineralsäuren (REL.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 989. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1217,8 Cal. (LAN., *C. r.* **141**, 358). — Wird von kochender Fehlingscher Lösung nicht verändert (REL.). Bei der elektrolytischen Reduktion entstehen Isopropylamin und Anilin (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1513). Wird von Brom in absolut-ätherischer Lösung in bromwasserstoffsäures Aceton-[4-brom-phenylhydrazon] (Syst. No. 2068) übergeführt (FREER, *Am.* **21**, 28; *B.* **30**, 736). Beim Erwärmen mit verd. Säuren tritt Spaltung in Aceton und Phenylhydrazin ein (REL.). Salpetrige Säure bewirkt Zerlegung in Aceton und Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) (REL.). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin Acetoxim (FULDA, *M.* **23**, 914). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° 2-Methyl-indol (Syst. No. 3070) (E. FISCHER, A. **236**, 126). Durch Einw. von Benzaldehyd in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Benzaldehyd-phenylhydrazon (FREER, *Am.* **21**, 27). Die Einw. von 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid führt zur Bildung von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin; mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid entsteht  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-phenylhydrazin (ML., SCHMIDT). Bei der Einw. von Acetylchloriden auf Aceton-phenylhydrazon entsteht salzsaures Aceton-phenylhydrazon (ML., SCHMIDT). Einw. von Benzoylchlorid: FREER, *Am.* **21**, 25. Mit Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung entsteht 2-Phenyl-1-isopropyriden-semicarbazid (S. 280) (AR.). Aceton-phenylhydrazon spaltet beim Erwärmen mit Brenztraubensäure Aceton ab unter Bildung von Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) (E. FISCHER, A. **253**, 63). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl auf 100° entsteht 2.4-Diphenyl-1-isopropyriden-thiosemicarbazid (S. 281) (VAHLE, *B.* **27**, 1514). Einw. von Phtalsäureanhydrid: FREER, *Am.* **21**, 27.

$C_9H_{12}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 142°; unlöslich in Äther und Ligroin; sehr leicht löslich in Alkohol; wird von Wasser in seine Komponenten zerlegt (ML., SCHMIDT). —  $C_9H_{12}N_2 + HBr$ . Nadelchen. F: 132° (Zers.) (ML., SCHMIDT). — Pikrat  $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe, leicht veränderliche Nadeln (aus Benzol); F: 81—82° (CIUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] **15** II, 239; *G.* **37** I, 215).

**Nitroaceton-phenylhydrazon**  $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . B. Aus Phenylhydrazin und Nitroaceton (Bd. I, S. 661) (LUCAS, *B.* **32**, 3181). — Öl.

**Isopropyriden-methylphenylhydrazin, Aceton-methylphenylhydrazon**  $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) : N : C(CH_3)_2$ . Schwach gelbliches Öl.  $Kp$ : 215—216° (Zers.);  $Kp_{260}$ : 182° (korr.); merklich löslich in heißem Wasser und daraus durch konz. Alkali fällbar; leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (DEGEN, A. **236**, 152). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 989. — Reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung, aber nicht alkal. Kupferlösung (D.). Liefert beim Erhitzen mit trockenem Zinkchlorid auf 130° 1.2-Dimethyl-indol (Syst. No. 3070) (D.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Benzol) (D.).

**Butyliden-phenylhydrazin, Butyraldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 662)  $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Siedet unter ca. 80 mm Druck bei 190—195° (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] 14 II, 33). — Bei der Einw. von Zinkchlorid in absol. Alkohol entsteht 3-Äthyl-indol (Syst. No. 3071) (P., C.).

**Methyläthylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 666)  $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Hellgelbes Öl;  $Kp_{100}$ : 190° (ARNOLD, *B.* 30, 1016). — Einw. von Brom: FREER, *Am.* 21, 32. Wird durch salzsaures Hydroxylamin in Methyläthylketoxim übergeführt (FULDA, *M.* 23, 914). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° 2,3-Dimethyl-indol (Syst. No. 3071) (E. FISCHER, *A.* 236, 129).

**Methyläthylketon-methylphenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 666)  $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Flüssig;  $Kp_{135}$ : 176—177° (KOFF.) (DEGEN, *A.* 236, 162). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° 1,2,3-Trimethyl-indol (Syst. No. 3071) (D.).

**Isobutyliden-phenylhydrazin, Isobutyraldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 671)  $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Gelbes Öl, das sich an der Luft bald rötlich färbt; erstarrt nicht bei 0°;  $Kp_{68}$ : 178—180°;  $Kp_{60}$ : 172° (BRUNNER, *M.* 16, 184, 851 Anm.). — Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 140—150° entsteht 2,3-Dimethyl-indol (Syst. No. 3071) (B.). Erwärmt man mit Zinkchlorid in absolut-alkoholischer Lösung unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, so erhält man 3,3-Dimethyl-indolenin als Zinkchloriddoppelsalz (Syst. No. 3071) (B.).

[ $\alpha$ -Nitro-isobutyliden]-phenylhydrazin  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$  s. S. 247.

**Isobutyliden-methylphenylhydrazin, Isobutyraldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Fast farblos;  $Kp_{148}$ : 160—163° (BRUNNER, *M.* 17, 255). — Durch Behandlung mit Zinkchlorid in absolut-alkoholischer Lösung in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben, Fällen des Reaktionsproduktes mit Äther und Zersetzen des Niederschlags mit Kalilauge erhält man 2-Oxy-1,3,3-trimethyl-indolin (Pseudobase der Salze des 3,3-Dimethyl-indolenin-hydroxymethylats; Syst. No. 3071) (B.).

**Isobutyliden-diphenylhydrazin, Isobutyraldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{16}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Tafelchen (aus verd. Alkohol); F: 30—30,5° (MAURENBRECHER, *B.* 39, 3584; *C.* 1907 I, 18).

**Methylpropylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 676)  $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Gelbes Öl;  $Kp_{100}$ : 205—208° (E. FISCHER, *A.* 236, 132). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° 2-Methyl-3-äthyl-indol (Syst. No. 3072) (E. FI.).

**Diäthylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 679)  $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5)_2$ . Fast farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch;  $Kp_{24}$ : 162—166° (PLANCHER, *G.* 28 II, 388). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* 89, 991. — Wird durch Zinkchlorid in 3-Methyl-2-äthyl-indol (Syst. No. 3072) übergeführt (P.).

**Diäthylketon-methylphenylhydrazon**  $C_{12}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(C_2H_5)_2$ .  $Kp_{50}$ : 150°;  $Kp_{22}$ : 142—143° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] 11 II, 185). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* 89, 991. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180—200° 1,3-Dimethyl-2-äthyl-indol (Syst. No. 3072) (P.).

**Methylisopropylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 682)  $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{47}$ : 175—176° (PLANCHER, *Ch. Z.* 22, 38; *B.* 31, 1496; *G.* 28 II, 426). — Liefert beim Erwärmen mit Zinkchlorid in alkoh. Lösung 2,3,3-Trimethyl-indolenin (Syst. No. 3072) (P.); daneben entsteht auch 2,3-Dimethyl-indol (Syst. No. 3071) (P., BETTINELLI, *G.* 29 I, 107).

**Methylisopropylketon-methylphenylhydrazon**  $C_{12}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{40}$ : 130—140° (PLANCHER, *B.* 31, 1497; *G.* 28 II, 428). — Liefert bei mehrtägigem Stehen mit alkoh. Jodwasserstoffsäure 2,3,3-Trimethyl-indolenin-jodmethylat (Syst. No. 3072) (BRUNNER, *B.* 31, 1943; vgl. auch P.; B., *B.* 31, 613).

**Isoamyliden-phenylhydrazin, Isovaleraldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 684)  $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Hellgelbes Öl, das sich an der Luft dunkelbraun färbt;  $Kp_{150}$ : ca. 220° (TRENKLER, *A.* 248, 106). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° 3-Isopropyl-indol (Syst. No. 3072) (T.).

[ $\alpha$ -Nitro-isoamyliden]-phenylhydrazin  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  s. S. 248.

**Isoamyliden-diphenylhydrazin, Isovaleraldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{17}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Tafelchen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 36—36,5° (MAURENBRECHER, *B.* 39, 3584; *C.* 1907 I, 18).

**Äthylisopropylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 691)  $C_{12}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . Fast farblose Flüssigkeit;  $Kp_{25}$ : 163—165° (PLANCHER, BONAVIA, *G.* 32 II, 421);  $Kp_{30}$ : 172—174° (P., *R. A. L.* [5] 9 I, 117). — Liefert mit Zinkchlorid in alkoh. Lösung 3-Methyl-2-isopropyl-indol (Syst. No. 3073) und 3,3-Dimethyl-2-äthyl-indolenin (Syst. No. 3073) (P.; P., B.).

**Äthylisopropylketon-methylphenylhydrazon**  $C_{13}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . Bewegliche farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch;  $Kp_{33}$ : 145—155° (PLANCHER, BONAVIA, *G.* 32 II, 437). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Jodwasserstoffsäure 3,3-Dimethyl-2-äthyl-indolenin-jodmethylat (Syst. No. 3073) (P., B.).

**Methyl- $[\beta$ -nitro-isobutyl]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 693)  $C_{12}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$ . Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol); zersetzt sich beim Stehen an der Luft; F: 97° (HARRIS, FERRARI, *B.* 36, 659).

**Methyl-sek.-butyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 693)  $C_{12}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Wenig bewegliche, sich allmählich rotbraun färbende Flüssigkeit;  $Kp_{10}$ : 152° (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 982), 153° (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 140, 371);  $Kp_{30}$ : 183—185°,  $Kp_{75}$ : 198—200° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] 9 I, 116). — Wird durch Zinkchlorid in alkoh. Lösung in 2,3-Dimethyl-3-äthyl-indolenin (Syst. No. 3073) übergeführt (P.).

**Methyl-sek.-butyl-keton-methylphenylhydrazon**  $C_{13}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{33}$ : 154—157° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] 9 I, 117; vgl. P., *G.* 32 II, 413). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Jodwasserstoffsäure 2,3-Dimethyl-3-äthyl-indolenin-jodmethylat (Syst. No. 3073) (P., *R. A. L.* [5] 9 I, 117; *G.* 32 II, 413).

**Methyl-tert.-butyl-keton-phenylhydrazon, Pinakolin-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 694)  $C_{12}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_3$ . Fast farblose Flüssigkeit;  $Kp_{32}$ : 165° (PLANCHER, FORGHIERI, *R. A. L.* [5] 11 II, 186). — Wird durch salzsaures Hydroxylamin in Methyl-tert.-butyl-ketoxim übergeführt (FULDA, *M.* 23, 914). Kondensiert sich durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf 190° zu 2-tert.-Butyl-indol (Syst. No. 3073) (P., Fo.).

**Önanthyliden-phenylhydrazin, Önanthol-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 695)  $C_{13}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Schwach gelbgefärbte Flüssigkeit; bleibt bei —20° flüssig;  $Kp_{77}$ : 240° (REISENEGGER, *B.* 16, 663). — Reduziert nicht FEHLINGSche Lösung (R.). Liefert beim Behandeln mit Zinkchlorid 3-Pentyl-indol (Syst. No. 3073) (TRENKLER, *A.* 248, 109). Ist gegen salzsaures Hydroxylamin beständig (FULDA, *M.* 23, 914).

**Diisopropylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 703)  $C_{13}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CH(CH_3)_2]_2$ .  $Kp_{35}$ : 180—185° (PLANCHER, *G.* 28 II, 430). — Wird durch Zinkchlorid zu 3,3-Dimethyl-2-isopropyl-indolenin (Syst. No. 3073) kondensiert (P., *B.* 31, 1498; *G.* 28 II, 430).

**Methyl-n-nonyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 713)  $C_{17}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . Gelbliches Öl von aromatischem Geruch; bleibt bei —5° noch flüssig;  $D^{20}$ : 0,94475; löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (GRIMALDI, *G.* 20, 97). — Reduziert FEHLINGSche Lösung auch in der Wärme nicht (G.). Wird durch salzsaures Hydroxylamin in Methylnonylketoxim übergeführt (FULDA, *M.* 23, 914).

**Di-n-amyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 714)  $C_{17}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C([CH_2]_4 \cdot CH_3)_2$ . Rötliches, bei —9,5° noch nicht erstarrendes Öl von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack;  $D^{20}$ : 0,93896; unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (GRIMALDI, *C.* 1890 II, 553; *J.* 1890, 1102).

**Di-n-hexyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 715)  $C_{19}H_{32}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C([CH_2]_5 \cdot CH_3)_2$ . Rötlichgelbes Öl; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (KRIPPING, *Soc.* 57, 536).

**Äthyl-n-pentadecyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 718)  $C_{24}H_{42}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . Roter, sehr unbeständiger Sirup; beginnt bei —10° fest zu werden; löslich in Alkohol und Äther (BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 767).

**Propyl-n-pentadecyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 718)  $C_{25}H_{44}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . Dunkelroter, sehr unbeständiger Sirup; verhält sich wie die vorhergehende Verbindung (BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 767).

$\gamma$ -Benzolazo- $\alpha$ -propylen  $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$  s. Syst. No. 2092.

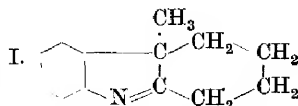
**$[\alpha$ -Nitro-allyliden]-phenylhydrazin**  $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$  s. S. 249.

**Phenylhydrazon des Cyclopentanons** (vgl. Bd. VII, S. 5)  $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_5H_8$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $50^\circ$  (DIECKMANN, A. 317, 56).

**Phenylhydrazon des Cyclohexanons** (vgl. Bd. VII, S. 8)  $C_{12}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_{10}$ . Nadelchen, die sich an der Luft zersetzen; schmilzt nach vorherigem Erweichen bei  $74-77^\circ$  unter Zersetzung (BAEYER, A. 278, 105). — Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht Carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3081) (DRECHSEL, J. pr. [2] 38, 67; BAEYER; BORSCHKE, A. 359, 60).

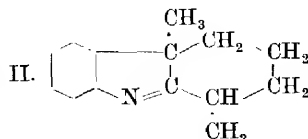
**Phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(2)**

(vgl. Bd. VII, S. 14)  $C_{13}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_9 \cdot CH_3$ . Kp<sub>33</sub>:  $204-205^\circ$  (PLANCHER, R. A. L. [5] 9 I, 221). — Liefert bei der Behandlung mit alkoh. Zinkchloridlösung, neben dem nicht näher beschriebenen 1-Methyl-carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4), das Carbazolderivat der Formel I (Syst. No. 3082) (P., R. A. L. [5] 9 I, 221; 13 I, 632).

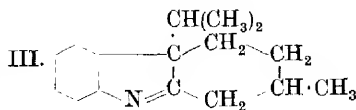


**Phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3)** (vgl. Bd. VII, S. 15)  $C_{13}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_9 \cdot CH_3$ . Liefert bei der Einw. von Schwefelsäure in alkoh. Lösung 2-Methyl-carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3082) (PLANCHER, CARRASCO, R. A. L. [5] 13 I, 635; vgl. BORSCHKE, A. 359, 53, 61).

**Phenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-cyclohexanons-(2)** (vgl. Bd. VII, S. 23)  $C_{14}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_8(CH_3)_2$ . Liefert bei der Behandlung mit Zinkchlorid in alkoh. Lösung das Carbazolderivat der Formel II (Syst. No. 3082) (PLANCHER, CARRASCO, R. A. L. [5] 13 I, 632).



**Phenylhydrazon des p-Menthanons-(3), Menthon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 38)  $C_{16}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 & CH(CH_3) \\ CH[CH(CH_3)_2] & CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$ . Nadeln. F:  $53^\circ$  (BORSCHKE, A. 359, 63). Kp<sub>15</sub>:  $203-205^\circ$  (PLANCHER, CARRASCO, R. A. L. [5] 13 I, 633). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Zinkchloridlösung 4-Methyl-1-isopropyl-carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3082) (B.; P., C.) neben dem isomeren Carbazolderivat der Formel III (Syst. No. 3082) (P., C.).



**Crotylidenaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 750)  $C_{13}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH : CH : CH_3$ . Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol), die sich an der Luft zersetzen; F:  $70-71^\circ$  (MEERWEIN, A. 358, 88).

**Phenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 59)  $C_{14}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH= & C(CH_3) \\ CH_2 \cdot & CH(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$ . Farblose Krystalle. F:  $76-78^\circ$ ; sehr leicht löslich in den meisten Solvenzien (KNOEVENAGEL, A. 281, 116).

**Methyl-[2-methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 64)  $C_{15}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C \begin{smallmatrix} CH_2 & CH_2 \\ C(CH_3) & CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$ . Braungelbes dickes Öl. Zersetzt sich an der Luft; fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (KIPPING, PERKIN, Soc. 57, 20).

**Phenylhydrazon des 1,1,3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5), Isoacetophoron-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 65)  $C_{15}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH= & C(CH_3) \\ CH_2 \cdot & C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} > CH_2$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich rasch an der Luft; F:  $68^\circ$  (BREIT, A. 299, 169).

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanons-(2), Campher-phoron-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 68)  $C_{15}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH(CH_3) & CH_2 \\ C[ & C(CH_3)_2 ] \end{smallmatrix} \cdot CH_2$ . Im Kältegemisch erstarrendes Öl. Zersetzt sich bei längerem Stehen an der Luft (KOENIGS, EFFENS, B. 26, 811).

**Phenylhydrazon des m-Menthen-(6)-ons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 74)  $C_{16}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \\ CH = C(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$ . Schwefelgelbe Krystalle. Zersetzt sich rasch; F: ca. 60°; sehr leicht löslich in Chloroform, etwas weniger in Ligroin und Eisessig (KNOEVENAGEL, A. 297, 147, 148).

**Phenylhydrazon des akt. 8-Chlor-p-menthen-(1)-ons-(6), [Hydrochlor-d-carvon]-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 75)  $C_{16}H_{21}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH[CCl(CH_3)_2] \\ CH = C(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$ . Prismen. F: 137° (GOLDSCHMIDT, KISSER, B. 20, 489).

**Phenylhydrazon des akt. 8-Brom-p-menthen-(1)-ons-(6), [Hydrobrom-d-carvon]-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 76)  $C_{16}H_{21}N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH[CBr(CH_3)_2] \\ CH = C(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol); F: 119° (GOLDSCHMIDT, KISSER, B. 20, 2072), 123—124° (BAEYER, B. 27, 811).

**Phenylhydrazon des 4-Methoxyäthyl-1-methylal-cyclohexens-(1 oder 2), Phellandral-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 77)  $C_{16}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH = CH \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . F: 122—123° (SCHIMMEL & Co., C. 1904 II, 1470).

**Phenylhydrazon des inakt. bzw. stark racemisierten p-Menthen-(3)-ons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 80)  $C_{16}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C[CH(CH_3)_2] : CH \\ CH_2 - CH(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 73,5—74° (RICHTMANN, KREMERS, Am. 18, 774).

**Phenylhydrazon des 1.1.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopentens-(2)** (vgl. Bd. VII, S. 89)  $C_{16}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \begin{smallmatrix} H_2C - CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix}$ . Dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich an der Luft langsam zersetzt;  $Kp_{13}$ : 185—190°; unlöslich in Wasser (BLANC, C. r. 124, 625; A. ch. [7] 18, 247).

**[d-Campher]-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C_8H_{14}$ . B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von d-Campher (Bd. VII, S. 101) mit salzsaurem Phenylhydrazin und wäbr. Natriumacetatlösung am Rückflußkühler (BALBIANO, G. 15, 247; 16, 132). Durch Erwärmen einer alkoh. Lösung von Thio-d-campher (Bd. VII, S. 133) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (WUYTS, B. 36, 868). — Gelbes Öl von brenzlichem Geruch; bleibt bei —15° flüssig;  $Kp_{10}$ : 230—235° (B.),  $Kp_{17}$ : 210° (W.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol (B.). — Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung fällt salzsaures Anilin aus, während Campholensäure-nitril (Bd. IX, S. 72) gelöst bleibt (B.). Destilliert man die Lösung von 1 Tl. Campherphenylhydrazon in 4—5 Tln. konz. Salzsäure im Dampfströme, so erfolgt Spaltung in Anilin,  $\alpha$ -Campholensäure-nitril, Campher und Phenylhydrazin (B.). Wird durch salzsaures Hydroxylamin in Campher-oxim (Bd. VII, S. 112) übergeführt (FÜLDA, M. 23, 914). — Pikrat  $C_{16}H_{22}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Goldgelbe, ziemlich beständige Nadeln. F: 137° (CIUSA, AGOSTINELLI, R. A. L. [5] 15 II, 239; G. 37 I, 215).

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-[3<sup>2</sup>-methoxy-propyl]-cyclohexen-(6)-ons-(5)**  $C_{17}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \\ CH = C(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$ . B. Durch 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 1-Methyl-3-[3<sup>2</sup>-methoxy-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 137) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 110° (KNOEVENAGEL, A. 288, 338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—151°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin und Alkohol.

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-ons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 142)  $C_{19}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3] \\ CH = C(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 157—159°; leicht löslich in Eisessig, Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin (KNOEVENAGEL, A. 288, 346).

**Phenylhydrazon des Cyclopentadienons (Benzolazo-cyclopentadien)**  $C_{11}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH : CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH : CH \end{smallmatrix}$ . B. Aus Cyclopentadien (Bd. V, S. 112) und Benzol-

diazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (EIBNER, LAUE, *B.* **39**, 2026). — Braune Blättchen (aus Aceton). F: 130°. — Liefert mit Brom in Chloroform ein Perbromid.

**4'-Dihydrobenzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{14}N_2 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C \begin{smallmatrix} CH_2 & CH_2 \\ \diagdown & / \\ CH & -CH \end{smallmatrix} > CH$ . B. Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 4'-Dihydrobenzaldehyd (Bd. VII, S. 147) mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* **23**, 2883). — Gelbe Kryställchen. F: 127—128°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Ligroin und Benzol. Äußerst lichtempfindlich.

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4)**

(vgl. Bd. VII, S. 149)  $C_{14}H_{13}N_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH & CH \\ \diagdown & / \\ CH & -CH \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} CCl_3 \\ | \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). Färbt sich bei 95° dunkel, schmilzt gegen 130° unter Zersetzung; zersetzt sich in Lösung beim Erwärmen; wird durch konz. Schwefelsäure orangegelb gefärbt (ZINCKE, SUHL, *B.* **39**, 4153).

**[d-Carvon]-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 153)  $C_{16}H_{20}N_2 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 & CH(CH_2) & CH_3 \\ \diagdown & | & / \\ C & -CH & \end{smallmatrix} > CH_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 1578), 109—110° (BAEYER, *B.* **27**, 811).

**Phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-3-[3-methoxypropen-(3'-yl)]-cyclohexen-(3)-ons-(5)(?)** (vgl. Bd. VII, S. 164)  $C_{18}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH & C(CH_2) & C(CH_3)_2 \\ \diagdown & | & / \\ CH_2 & -C & -C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} > CH_2 (?)$ .

Krystalle. F: 80—81°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sonst leicht löslich (KNOEVENAGEL, SCHWARTZ, *B.* **39**, 3446).

**Benzal-phenylhydrazin, Benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Einw. von Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) auf die äquimolekulare Menge Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (E. FISCHER, *B.* **9**, 887; *A.* **190**, 134). Wärmetönung dieser Reaktion: LANDRIEU, *C. r.* **141**, 359. Benzaldehyd-phenylhydrazon entsteht auch beim Erwärmen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218 bzw. 221) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (MINUNNI, CABERTI, *G.* **21 I**, 141, 142; vgl. REUTT, PAWLEWSKI, *C.* **1903 II**, 1432). Durch Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin auf Benzaldoxim (MEISTER, *B.* **40**, 3436 Anm. 2). Durch Reduktion von salzsaurem Benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 271) mit Natriumamalgam in verdünnt schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Phenylhydrazin (HENLE, *B.* **35**, 3042). Beim Erhitzen von Phenylchloroessigsäure (Bd. IX, S. 449) mit Phenylhydrazin am Rückflußkühler (REISSERT, *B.* **17**, 1452). Bei der Einw. von Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) auf die äquimolekulare Menge Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (REI., *B.* **17**, 1451). Beim Erhitzen von Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (S. 349) auf 165° (ELBERS, *A.* **227**, 343).

Farblose Nadeln (STOBBE, NOWAK, *B.* **46** [1913], 2900). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 388; *A.* **190**, 135; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **5**, 163). F: 152,5° (E. FI.), 154,5—155,5° (korr.) (BILTZ, *A.* **305**, 171), 156° (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 227). Destilliert unzersetzt; leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther (E. FI.). Wärmetönung beim Lösen in Alkohol: LANDRIEU, *C. r.* **141**, 359. Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 112,9 (PADOA, *R. A. L.* [5] **18 I**, 695). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, *B.* **33**, 1303. Bildet feste Lösungen mit Benzal-benzylamin (Bd. XII, S. 1041) (PAD.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1619,8 Cal. (LA.).

Festes, in reinem Zustand farbloses (vgl. STOBBE, NOWAK, *B.* **46** [1913], 2900) Benzaldehyd-phenylhydrazon färbt sich am Licht orangegelb bis rot (E. FI., *A.* **190**, 135; WISLITZENUS, REITZENSTEIN, *A.* **277**, 366 Anm. 9; BILTZ, *A.* **305**, 171) bis zu einem Maximum (CHATTAWAY, *Soc.* **89**, 464); die Färbung verschwindet wieder, wenn man die Krystalle ins Dunkle bringt (WI., REIT.; BL.) oder sie auf 115—120° erhitzt (REUTT, PAW.). Weitere Angaben über das phototropische Verhalten: CHA.; STOBBE, *A.* **359**, 42. Phototropisches Verhalten im Gemisch mit Benzal-benzylamin: PAD. Die zunächst farblose alkoholische Lösung von Benzaldehyd-phenylhydrazon ist bei Luftzutritt stark lichtempfindlich; angesäuerte Lösungen werden schneller verändert als neutrale; die eintretende Gelb- bis Rotfärbung beruht auf Oxydationsvorgängen, die langsam auch im Dunkeln erfolgen, aber durch Licht erheblich beschleunigt werden (STOBBE, NOWAK, *B.* **46** [1913], 2887, 2900; vgl. BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 992). Bei mehrmonatiger Belichtung von Benzaldehyd-phenylhydrazon in Nitrobenzol entsteht als Hauptprodukt  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255), daneben Benzaldehyd, Benzoessäure, Nitrosobenzol, Benzalanilin, Benzol, Stickstoff

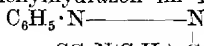
und eine ölige Base, deren Hydrochlorid bei 191° schmilzt (CIUSA, *R. A. L.* [5] 17 I, 370; *G.* 39 I, 312). Beim Durchleiten von kohlendioxydfreier Luft durch eine Aufschlammung von Benzaldehydphenylhydrazon in wäbrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade entsteht  $\alpha$ -Benzilosazon (S. 173) (BILTZ, *A.* 305, 171). Benzaldehyd-phenylhydrazon liefert beim Schütteln mit alkoholischem Natriumäthylat und äther. Jodlösung  $\alpha$ -Benzilosazon und 2,3-Diphenyl-1,4-dibenzal-tetrazan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 2244) (INGLE, MANN, *Soc.* 67, 610); außerdem entsteht hierbei 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrazindihydrid-(1,4) (Formel I) (Syst. No. 4026) (BAMBERGER, GROB, *B.* 34, 529). Beim Behandeln von Benzaldehydphenylhydrazon mit Jod in Pyridin und Alkohol auf dem Wasserbade entstehen Diphenyldibenzaltetrazan,  $\text{N}\alpha\text{N}\beta'$ -Diphenyl-N $\beta$ -benzal-benzhydrazidin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 259) und das Hydrojodid der Base der Formel II (Syst. No. 3812) (ORTOLEVA, *G.* 33 II, 51; 36 I, 473; 37 II, 72; *R. A. L.* [5] 16 I, 875). Benzaldehyd-phenylhydrazon reduziert FEHLINGSche Lösung nicht (E. FISCHER, *A.* 190, 135). Beim Erwärmen von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Quecksilberoxyd in Chloroform erhält man Diphenyldibenzaltetrazan (MINUNNI, *G.* 22 II, 228) und  $\text{N}\alpha\text{N}\beta'$ -Diphenyl-N $\beta$ -benzal-benzhydrazidin (MR., RAP, *G.* 26 I, 442, 446); letzteres entsteht ausschließlich beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (MR., R.). Benzaldehydphenylhydrazon liefert beim Einleiten nitroser Gase (aus Salpetersäure [D: 1,3—1,35] und Arsenik) in die eisgekühlte Suspension in Eisessig  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzal-4-nitro-phenylhydrazin (Syst. No. 2068), [ $\alpha$ -Nitro-benzal]-phenylhydrazin (S. 259), [ $\alpha$ -Nitro-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin (Syst. No. 2068), Benzoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat (BA., GR., *B.* 34, 2017, 2019; BA., PEMSEL, *B.* 36, 348; vgl. BUSCH, KUNDE, *B.* 49 [1916], 317). Bei 16-stdg. Stehen von Benzaldehydphenylhydrazon mit Isoamylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur entsteht als Hauptprodukt [ $\alpha$ -Nitro-benzal]-phenylhydrazin (BA., PE., *B.* 36, 66), daneben unter anderen Produkten Diphenyldibenzaltetrazan (BA., PE., *B.* 36, 84). Beim Erwärmen von Benzaldehydphenylhydrazon in Äther mit Isoamylnitrit auf dem Wasserbade entstehen Diphenyldibenzaltetrazan (v. PRECHMANN, *B.* 26, 1045; MR., RAP) und  $\text{N}\alpha\text{N}\beta'$ -Diphenyl-N $\beta$ -benzal-benzhydrazidin (MR., RAP). Benzaldehydphenylhydrazon liefert beim Stehen mit Isoamylnitrit und Pyridin bei 15—20° Benzolazobenzaldoxim  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N}(\text{OH}) : \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 2092) (BA., PE., *B.* 36, 64), beim Erwärmen mit Isoamylnitrit in Gegenwart von absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade  $\alpha$ -Benzilosazon und Benzolazobenzaldoxim (BA., PE., *B.* 36, 62). Gibt beim Erhitzen mit 3%igem Natriumamalgam in alkoh. Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd  $\beta$ -Benzyl-phenylhydrazin (SCHLENK, *J. pr.* [2] 78, 50). Bei der Reduktion von Benzaldehyd-phenylhydrazon in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig bei 30—40° entsteht Benzylamin (Bd. XII, S. 1013) (TAFEL, *B.* 19, 1928). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol erhält man ein Gemisch von Anilin, Benzylamin, Benzylanilin, Dibenzylamin und Ammoniak (FRANZEN, *B.* 38, 1415; *J. pr.* [2] 72, 214). Bei der elektrolytischen Reduktion in saurem Medium entstehen Benzylamin, Anilin und Benzylanilin (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* 35, 1513). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von Benzaldehyd-phenylhydrazon in siedendem Toluol entstehen  $\text{N}\alpha\text{N}\beta'$ -Diphenyl-N $\beta$ -benzal-benzhydrazidin, Diphenyldibenzaltetrazan und andere Produkte (CIUSA, *R. A. L.* [5] 18 II, 103; *G.* 41 I, 670). Benzaldehyd-phenylhydrazon zerfällt bei längerem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure in Benzaldehyd und Phenylhydrazin (E. FI., *A.* 190, 135). Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid geringe Mengen Benzaldoxim (FUTDA, *M.* 23, 912).

Erwärmt man Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) und alkoh. Natriumäthylatlösung, so entsteht 2,5-Diphenyl-tetrazol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{N} : \text{N} \\ \searrow \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  (Syst. No. 4022) (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* 40, 2403).

Benzaldehyd-phenylhydrazon verbindet sich mit Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur zu Methylen-bis-[benzal-phenylhydrazin] (S. 139) (WALKER, *Soc.* 69, 1285). Gibt mit Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in Benzol Benzaldehyd-[diphenylacetyl-phenylhydrazon] (S. 264) (STAUDINGER, *A.* 356, 82). Wird von Acetylchlorid und Benzoylchlorid größtenteils verharzt (SCHROEDER, *B.* 17, 2096). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHR.) oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid allein im Einschlußrohr auf 190—200° (MICHAELIS, SCHMIDT, *A.* 252, 304) Benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 236). Zur Einw. von Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd-phenylhydrazon in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Chlorzink vgl. THIELE, PICKARD, *B.* 31, 1249; LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* 46 [1913], 150; THIELE, *B.* 46, 152 Anm. 1. Benzaldehyd-phenylhydrazon reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid in kalter Pyridinlösung (AD. HOFMANN, *A.* 366, 322). Benzaldehyd-phenylhydrazon spaltet beim Kochen mit einer Lösung von Brenztraubensäure in 50%iger Essigsäure Benzaldehyd ab unter Bildung von Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) (E. FISCHER, ACH,



A. 253, 64). Beim Erhitzen von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) auf 130—135° in Gegenwart von Zinkchlorid entsteht 5-Methyl-1,3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3647) (MINUNNI, *R. A. L.* [5] 14 II, 417; *ML.*, LAZZARINI, *R. A. L.* [5] 15 I, 19). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) und Benzaldehyd-phenylhydrazon im Einschlußrohr auf 175—180° wird 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazolthion-(5)



$SC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3876) gebildet (VAHLE, *B.* 27, 1514). Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon und Benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat entsteht N.N'.C-Triphenyl-formazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (WISLIGENUS, *B.* 25, 3456). Reaktion mit Methylmagnesiumjodid: BUSCH, RINCK, *B.* 38, 1762, 1772.

Benzaldehyd-phenylhydrazon gibt in äther. Lösung beim Erhitzen mit einem Kryställchen Chloranil (Bd. VII, S. 636) eine Grünfärbung (CIUSA, *R. A. L.* [5] 18 II, 101; *G.* 41 I, 667).

Additionalle Verbindungen des Benzaldehyd-phenylhydrazons. Verbindung mit Chlorwasserstoff. Orange gelbes krystallinisches Pulver (CIUSA, *R. A. L.* [5] 18 II, 101; *G.* 41 I, 667). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271)  $C_{13}H_{11}N_2 + C_6H_3O_6N_3$ . Dunkelrote Krystalle. F: 134° (CIUSA, *G.* 36 II, 95). — Verbindung mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273)  $C_{13}H_{11}N_2 + 2C_6H_2O_6N_3Cl$ . Dunkelbraune Nadeln. F: 90° bis 91° (CIUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] 16 I, 411; *G.* 37 II, 4). — Verbindung mit 2,4,6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347)  $C_{13}H_{11}N_2 + C_7H_5O_6N_3$ . Dunkelrote Nadeln. F: 84° (*Cr.*, *G.* 35 II, 95). — Verbindung mit Pikrinsäure (Bd. VI, S. 265)  $C_{13}H_{11}N_2 + C_6H_3O_7N$ . Violette Nadelchen. F: 117°. Zersetzt sich allmählich am Licht (*Cl.*, *G.* 36 II, 96).

**2-Chlor-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd (Bd. VII, S. 233) und Phenylhydrazin (FICHTER, FRÖHLICH, *Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie* 2, 253; *C.* 1903 II, 426). — Fast farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 86°.

**3-Chlor-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 234)  $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl$ . Weiße Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 134—135°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Ligroin (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 136).

[ $\alpha$ -Chlor-benzal]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot C_6H_5$  s. S. 259.

**2,5-Dichlor-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 237)  $C_{13}H_9N_2Cl_2 = C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl_2$ . F: 104—105°; löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Ligroin (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* 296, 69).

**3-Brom-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 238)  $C_{13}H_{11}N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Br$ . Gelbe Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 141—142° (EINHORN, GERNSEHEIM, *A.* 284, 143).

**2-Jod-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 240)  $C_{13}H_{11}N_2I = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4I$ . Gelbe Säulen. F: 79° (PATTERSON, *Soc.* 69, 1008).

**3-Jod-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 240)  $C_{13}H_{11}N_2I = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4I$ . Gelbe Säulen. F: 155° (PATTERSON, *Soc.* 69, 1009).

**Phenylhydrazon des Phenyl-[3-formyl-phenyl]-jodoniumjodids**  $C_{19}H_{16}N_2I_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot I(C_6H_5) \cdot I$ . *B.* Aus Phenyl-[3-formyl-phenyl]-jodoniumjodid (Bd. VII, S. 240) und salzsaurem Phenylhydrazin in heißer wäßriger Lösung (WILLGERODT, RIEKE, *B.* 38, 1485). — Gelbe Kryställchen (aus Wasser). F: 156°. Fast unlöslich in Alkohol.

**4-Jod-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 241)  $C_{13}H_{11}N_2I = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4I$ .

Präparat von Patterson. *B.* Aus 2 Tln. 4-Jod-benzaldehyd und 1 Tl. Phenylhydrazin in Alkohol (PATTERSON, *Soc.* 69, 1009). — Gelbe Säulen. F: 121°.

Präparat von Fichter. *B.* Aus 4-Jod-benzaldehyd und Phenylhydrazin (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 314). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 90°.

**Phenylhydrazon des Phenyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumjodids**  $C_{19}H_{16}N_2I_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4I(C_6H_5) \cdot I$ . *B.* Aus Phenyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumjodid (Bd. VII, S. 241) und salzsaurem Phenylhydrazin in heißem Wasser (WILLGERODT, RIEKE, *B.* 38, 1485). — Gelbe Kryställchen (aus Wasser). F: 144°.

**Bis-phenylhydrazon des Bis-[4-formyl-phenyl]-jodoniumjodids**  $C_{26}H_{22}N_4I_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4)_2I \cdot I$ . Rotgelbes, amorphes Pulver. Schmilzt bei 115—125° unter Zersetzung (WILLGERODT, BOGEL, *B.* 38, 3449).

**2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) und Phenylhydrazin (PICKEL, *A.* 232, 232). Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327)

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 89, 314.

auf Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (PAAL, BODEWIG, *B.* **25**, 2899, 2903; vgl. FLASCHNER, *M.* **26**, 1076). Bei der Oxydation von  $\alpha$ -[2-Nitro-benzyl]-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 2070) in Benzol mit gelbem Quecksilberoxyd unter guter Kühlung (FL., *M.* **26**, 1074). — Rote Nadeln. F: 152° (LEPETIT, *B.* **20**, 1343), 153° (Fr.), 154° (PA., Bo.; FL.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Aceton (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 462). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1304; in Naphthalin: AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 366. Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 994; vgl. STOBBE, NOWAK, *B.* **46** [1913], 2900. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (FL.) oder mit Phenylhydrazin (W.) entsteht 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (Syst. No. 2064).

**3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Phenylhydrazin und 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) (SCHROEDER, *B.* **17**, 2097). — Rote Nadeln. F: 120° (LEPETIT, *B.* **20**, 1343), 121° (SCHR., PICKEL, *A.* **232**, 232). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1304. Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 995; vgl. STOBBE, NOWAK, *B.* **46** [1913], 2900. — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder besser mit Phenylhydrazin 3-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 458). Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon erhält man 2,3-Diphenyl-1,4-bis-[3-nitro-benzal]-tetrazan  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (F: 166°) (Syst. No. 2244),  $N\alpha \cdot N\beta'$ -Diphenyl- $N\beta$ -[3-nitro-benzal]-3-nitro-benzhydrazidin („Dehydro-3-nitro-benzal-phenylhydrazon“)  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NO_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (F: 216—217°) (S. 260), eine isomere Verbindung  $C_{26}H_{20}O_4N_6$  vom Schmelzpunkt 265° (s. u.), eine weitere Verbindung  $C_{26}H_{20}O_4N_6$  (?) vom Schmelzpunkt 212—213° (s. u.), ferner {3- $\alpha$ -Di-nitro-benzal}-phenylhydrazin  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Zersetzungspunkt: 140,5°) (S. 260) und schließlich eine Verbindung  $C_{20}H_{13}O_4N_5$  (?) vom Schmelzpunkt 174—175° (s. u.) (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 92; **41**, 4246; vgl. MINUNNI, *G.* **27** II, 222; **34** II, 276). 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon liefert mit Pyridin und Acetylchlorid (W.) oder mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SCH.) 3-Nitro-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 236).

Verbindung mit Chlorwasserstoff  $C_{13}H_{11}O_2N_3 + HCl$ . Orangegelbes krystallinisches Pulver (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 102; *G.* **41** I, 669). — Verbindung mit Pikrylchlorid  $C_{13}H_{11}O_2N_3 + 2C_6H_3O_6N_3Cl$ . Ziegelrote Nadeln. F: 105° (CIUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 412; *G.* **37** II, 4). — Verbindung mit Pikrinsäure  $C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$ . Dunkelrote Nadelchen. F: 118° (Cr., *G.* **36** II, 96).

Verbindung  $C_{26}H_{20}O_4N_6$  (?) vom Schmelzpunkt 212—213°. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon und Isoamylnitrit, neben anderen Produkten (BA., P., *B.* **36**, 96). Entsteht auch aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -[3-nitro-benzal]-phenylhydrazin (Syst. No. 2067) (vgl. BUSCH, KUNDE, *B.* **49** [1916], 317) bei der Zersetzung durch siedenden Äther (BA., P., *B.* **36**, 93). — Orangefarbene Blätter (aus Chloroform + Alkohol). F: 212—213°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin.

Verbindung  $C_{26}H_{20}O_4N_6$  vom Schmelzpunkt 265°. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon und Isoamylnitrit, neben anderen Produkten (BA., P., *B.* **36**, 97). Entsteht auch bei der Zersetzung von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -[3-nitro-benzal]-phenylhydrazin (Syst. No. 2067) (vgl. BUSCH, KUNDE, *B.* **49** [1916], 317) durch siedenden Äther (BA., P., *B.* **36**, 93). — Orangegelbe Nadeln (aus siedendem Xylol) mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Xylol. F: 265°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Xylol. Konz. Schwefelsäure löst mit braunroter vergänglicher Farbe.

Verbindung  $C_{20}H_{13}O_4N_5$  (?). *B.* Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) neben anderen Produkten (BA., P., *B.* **36**, 97). Entsteht auch aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -[3-nitro-benzal]-phenylhydrazin (Syst. No. 2067) (vgl. BUSCH, KUNDE, *B.* **49** [1916], 317) bei der Zersetzung durch siedenden Äther (BA., P., *B.* **36**, 93). — Braune Nadeln (aus Chloroform). F: 174—175°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich löslich in Alkohol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst grün.

**4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) (LEPETIT, *B.* **20**, 1343) in alkoh. Lösung (PICKEL, *A.* **232**, 232). In geringer Menge aus 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) und Phenylhydrazin beim Kochen in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (FLASCHNER, *M.* **26**, 1079, 1087). — Dunkelgranatrote Krystalle mit blauem Flächenschimmer. F: 155° (P.; L.), 157° (REISSERT, *B.* **30**, 1049), 159—160° (korr.) (FL.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1304. Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 996; vgl. STOBBE, NOWAK, *B.* **46** [1913], 2900. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im Autoklaven auf 160—170° 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 461).

[ $\alpha$ -Nitro-benzal]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5$  s. S. 259.

**4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 261)  $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ . Dunkelrote Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 180—181° (korrt.) (SACHS, KEMPF, *B.* **36**, 3301).

**5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 262)  $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ . Rote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 180—181° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 138).

**6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 262)  $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ . Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 182° (BONE, *B.* **26**, 1256), 183° (COHN, BLAU, *M.* **25**, 367).

**3,6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 262)  $C_{13}H_8O_2N_3Cl_2 = C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NO_2$ . Gelbe Nadelchen. F: 146—147° (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **296**, 77).

**2,5-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_8O_2N_3Cl_2 = C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2,5-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd<sup>1)</sup> und Phenylhydrazin (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **296**, 79). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174°.

**4-Brom-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 263)  $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$ . Rubinrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181—182° (korrt.) (SACHS, KEMPF, *B.* **36**, 3303).

**5-Brom-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 263)  $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$ . Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (Zers.) (EINHORN, GERNSEHEIM, *A.* **284**, 145).

**4-Jod-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 264)  $C_{13}H_{10}O_2N_3I = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3I \cdot NO_2$ . Rote Nadelchen (aus Alkohol). F: 185°; leicht löslich in Eisessig, Nitrobenzol, Benzol und Aceton mit dunkelroter Farbe, weniger löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2758).

**[ $\alpha$ -Nitroso-2-, 3- und 4-nitro-benzal]-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Vgl. hierzu S. 260.

**2,4-Dinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 264)  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . Rotbraune Nadeln (aus Aceton, Nitrobenzol, Xylol oder Eisessig). F: 216° bei langsamem, 232° bei raschem Erhitzen (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1230), 227—228° (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **35**, 1267; *M.* **23**, 556). Ziemlich leicht löslich in heißem Aceton, Nitrobenzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure, ziemlich löslich in 50%iger Essigsäure; ist äußerst schwer spaltbar (S., K., *B.* **35**, 1230). Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von 1—2 Tropfen Natriumalkoholatlösung tief blau (S., K., *B.* **35**, 2707).

**[2,4-, 3,4- und 4,4-Dinitro-benzal]-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  s. S. 260.

**2,4,6-Trinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 265)  $C_{13}H_9O_6N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . Rotbraune Nadeln. F: 202°; leicht löslich in heißem Aceton, sehr wenig in Alkohol, Äther und Benzol (SACHS, EVERDING, *B.* **36**, 960).

**2-Azido-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 266)  $C_{13}H_{11}N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 101,5—102°; sehr leicht löslich in Benzol, heißem Ligroin und Alkohol (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1335).

**Benzal-methylphenylhydrazin, Benzaldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzaldehyd und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (ELBERS, *A.* **227**, 352). Beim Erhitzen von Phenylglyoxylsäure-methylphenylhydrazin (S. 351) auf 120° (E.). Beim Ansäuern der Lösung von  $\beta$ -[ $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-hydrazino]- $\beta$ -phenyl-isobornsteinsäure (Syst. No. 2080) mit verd. Salzsäure (GOLDSTEIN, *B.* **29**, 814). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). Erweicht bei 102° und schmilzt bei 104,5° (E.); F: 102—102,5° (BAMBERGER, *B.* **27**, 373), 106° (G.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 992. — Gibt, in äther. Lösung mit einem Kryställchen Chloranil erhitzt, eine Blaufärbung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 101; *G.* **41** I, 667).

**2-Nitro-benzaldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (LABHARDT, v. ZEMBRZSKI, *B.* **32**, 3061). — Rote Krystalle. F: 77° (L., v. Z.), 90° (CIUSA, PADOA, *R. A. L.* [5] **18** II, 623). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 994.

<sup>1)</sup> Der 2,5-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd ist im Bd. VII, S. 263 noch als 2,5-Dichlor-3 oder 4-nitro-benzaldehyd formuliert worden; die Aufklärung seiner Konstitution erfolgte durch HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 2381.

**3-Nitro-benzaldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) in alkoh. Lösung beim Erwärmen (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 373; CIUSA, PADOA, *R. A. L.* [5] **18** II, 621). — Wird je nach den Krystallisationsbedingungen in roten oder gelben Krystallen erhalten; beide Formen schmelzen bei 120° bis 125° (C., P.A.). Rote Krystalle. *F.*: 112° (LABHARDT, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **32**, 3061); orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 112–113°; ziemlich löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Benzol (BAM., PE., *B.* **36**, 373). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 995. — Wird durch Isoamylnitrit in Eisessig in eine gelbe, bei 261–262° schmelzende Verbindung übergeführt (BAM., PE.).

**4-Nitro-benzaldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in Alkohol (LABHARDT, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **32**, 3060; CIUSA, PADOA, *R. A. L.* [5] **18** II, 622). Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat auf dem Wasserbade (L., v. Z.). — Krystallisiert in einer roten und in einer gelben Form; beide Formen schmelzen bei 130° (C., P.). Rote Krystalle. *F.*: 132° (L., v. Z.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (L., v. Z.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 996.

**2,4-Dinitro-benzaldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . *B.* Aus 2,4-Dinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 264) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2759). — Purpurrote Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 194°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Die alkoh. Lösung gibt mit Kalilauge auch in der Wärme keinen Farbumschlag.

**Benzal-äthylphenylhydrazin, Benzaldehyd-äthylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 49° (PHILLIPS, *A.* **252**, 272).

**2-Nitro-benzaldehyd-äthylphenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 243)  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Gelbbraune Nadeln. *F.*: 44°; sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (LABHARDT, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **32**, 3062).

**3-Nitro-benzaldehyd-äthylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Rote Krystalle. *F.*: 114° (L., v. Z., *B.* **32**, 3061).

**4-Nitro-benzaldehyd-äthylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Rote Krystalle. *F.*: 131° (L., v. Z., *B.* **32**, 3061).

**Benzal-allylphenylhydrazin, Benzaldehyd-allylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 55°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther (MICHAELIS, CLAESSEN, *B.* **22**, 2237).

**Benzal-diphenylhydrazin, Benzaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{19}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Schwachgelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 122° (E. FISCHER, *A.* **190**, 179). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser (E. FR.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol entstehen Diphenylamin (Bd. XII, S. 174), Benzylamin (Bd. XII, S. 1013), Dibenzylamin (Bd. XII, S. 1035) und Ammoniak (FRANZEN, *B.* **38**, 1416; *J. pr.* [2] **72**, 217).

**2-Nitro-benzaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{19}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Gelbrote Krystalle. *F.*: 146° (LABHARDT, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **32**, 3062).

**3-Nitro-benzaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{19}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Gelbbraune Nadeln. *F.*: 119–120° (L., v. Z., *B.* **32**, 3062).

**4-Nitro-benzaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{19}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Gelbbraune Krystalle. *F.*: 131° (L., v. Z., *B.* **32**, 3062).

**Methylen-bis-[benzal-phenylhydrazin]**  $C_{27}H_{24}N_4 = [C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5)]_2CH_2$ . *B.* Bei längerem Stehen von Benzal-phenylhydrazin mit Formaldehydlösung (WALKER, *Soc.* **69**, 1285). — Prismen (aus Äther). *F.*: 134–135°.

**Acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 24-stdg. Stehen der alkoh. Lösung von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) und Phenylhydrazin (REISENEGGER, *B.* **16**, 662). Wärmetönung für die Hydrazonbildung aus Acetophenon und Phenylhydrazin: LANDRIEU, *C. r.* **141**, 360. Acetophenon-phenylhydrazon wird auch erhalten beim Schütteln von in Wasser suspendiertem Acetophenon mit einer wäßr. Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat (E. FISCHER, *B.* **17**, 576). Beim Erhitzen von Acetophenonoxim (Bd. VII, S. 278) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (JUST, *B.* **19**, 1206). Aus Methylphenylketazin (Bd. VII, S. 280) beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin (KNÖPPER, *M.* **30**, 36). — Weiße Nadeln (aus Alkohol) (REI.), die sich an der Luft rot färben (KN.). *F.*: 105° (REI.; E. FR.; J.), 106° (KN.).

Schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, leicht in Äther (REL.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 993. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1783 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* **141**, 360). — Oxydation von Acetophenon-phenylhydrazon mit Quecksilberoxyd: FREER, *Am.* **21**, 36. Bei der Einw. von Brom in Äther entsteht Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazon] (Syst. No. 2068) (FR., *B.* **30**, 737; *Am.* **21**, 30). Acetophenon-phenylhydrazon wird durch Hydroxylaminhydrochlorid quantitativ in Acetophenon-oxim verwandelt (FULDA, *M.* **23**, 915). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 170–180° 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) (E. FISCHER, *A.* **236**, 133). Bei der Einw. von Formaldehyd auf Acetophenon-phenylhydrazon entstehen Bis-[( $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-methyl]-äther(?) (S. 126) und die Verbindung  $C_{23}H_{24}ON_4$  (s. u.) (WALKER, *Soc.* **69**, 1286). Einwirkung von Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid auf Acetophenon-phenylhydrazon: FR., *Am.* **21**, 26. Acetophenon-phenylhydrazon löst sich in heißer wäßriger Brenztraubensäurelösung unter Abspaltung von Acetophenon und Bildung von Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) (E. FL., *A.* **253**, 63).

**4-Chlor-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 281)  $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4Cl$ . Gelbe Nadeln. F: 114°; löslich in Alkohol; zersetzt sich bei längerem Stehen (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 69).

**4-Brom-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 283)  $C_{14}H_{13}N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4Br$ . Gelbe Blättchen. F: 126°; zersetzt sich bei längerem Stehen (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3767).

**3-Nitro-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Bei kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol (ROUY, *Bl.* [3] **21**, 596). Beim Erhitzen von Methyl-[3-nitro-phenyl]-ketazin (Bd. VII, S. 288) mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phenylhydrazin in Eisessig am Rückflußkühler (KNÖPFER, *M.* **30**, 37). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (ROU.), 128° (KN.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (R.).

**4-Nitro-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 4-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) und Phenylhydrazin (ENGLEB, ZIELKE, *B.* **22**, 203). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°.

**$\omega$ -Nitro-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot NO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 289) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin beim Erwärmen der alkoh. Lösung (THIELE, HÄCKEL, *A.* **325**, 12). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105–105,5°. Zersetzt sich bei 130°. Gibt die Bülowische Reaktion.

**3,5-Dinitro-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 290)  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . Purpurrote Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. Ziemlich löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **65**, 293; **69**, 470).

**Acetophenon-methylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Krystalle (aus Ligroin). F: 49–50° (DEGEN, *A.* **236**, 154). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, in heißem Ligroin und Alkohol; löslich in kalter rauchender Salzsäure. Wird bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise zersetzt. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 130° 1-Methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088).

**3-Nitro-acetophenon-methylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Schneeweiß. Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 995.

**Acetophenon-diphenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 271)  $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Fast farblose Warzen (aus Alkohol). F: 97–98°; leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol (PFÜLF, *A.* **239**, 222). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 170–180° 1,2-Diphenyl-indol (Syst. No. 3088) (PR.).

**Verbindung**  $C_{23}H_{24}ON_4 = C_6H_5 \cdot N[N : C(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH_2(?)$ . Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Toluol bestimmt (WALKER, *Soc.* **69**, 1286). — B. Beim Stehen von Acetophenon-phenylhydrazon mit Formaldehydlösung neben Bis-[( $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-methyl]-äther(?) (S. 126) (W.). Man wäscht mit Äther und trennt das Gemisch durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester. — Prismen. F: 185°. Leicht löslich in Benzol und Essigester.

**Phenylacetaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus gleichen Gewichtsteilen Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) und Phenylhydrazin bei 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade (E. FISCHER, SCHMITT, *B.* **21**, 1072). Bei Behandlung von salzsaurem Phenacetiminoäthyläther (Bd. IX, S. 440) in Gegenwart von Phenylhydrazinsulfat mit Natriumamalgam in saurer Lösung (HENLE, *B.* **38**, 1365). — Fast farblose Prismen (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 58° (E. FL., SCHL.), 62–63° (H.). — Reduziert alkoholisch-

alkalische Silberlösung in der Kälte (H.). Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180—185° 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) (E. Fr., SCH., *B.* 21, 1072). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure (E. Fr., SCH., *B.* 21, 1073, 1811) oder mit konz. Oxalsäurelösung (H.) 3-Phenyl-indol (Syst. No. 3088), das beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 170° in 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) übergeht (E. Fr., SCH., *B.* 21, 1812).

**Phenylacetaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N:N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) und N.N-Diphenylhydrazin beim Erhitzen auf dem Wasserbade (HENLE, *B.* 38, 1366). Beim Behandeln von salzsauerm Phenacetiminoäthyläther (Bd. IX, S. 440) in Gegenwart von N.N-Diphenylhydrazin-hydrochlorid mit Natriumamalgam in saurer Lösung (H., *B.* 38, 1365). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 101° bis 102°. Leicht löslich in den üblichen Solvenzien; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, auf Zusatz von Eisenchlorid violett werdender Farbe. Die farblose Lösung in Eisessig wird beim Erhitzen intensiv blaugrün.

**o-Toluylaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N:N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus o-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 295) und N.N-Diphenylhydrazin (MAURENBRECHER, *B.* 39, 3585; *C.* 1907 I, 18; RORIVE, TOLLENS, *B.* 40, 3107). — Nadeln. F: 103—104° (M.), 104° (R., T.).

**m-Toluylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 296)  $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Farblose Prismen (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 84° (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* 32, 2533), 87—88,5° (RUDOLPH, *A.* 248, 100), 90° (LAW, PERKIN, *C.* 1905 I, 359), 91° (BORNEMANN, *B.* 17, 1468). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, weniger in Ligroin (R.). Färbt sich an der Luft allmählich rot (R.).

**2-Nitro-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, 2-Nitro-m-toluylaldehyd-phenylhydrazon**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem bei 44° schmelzenden Nitro-m-toluylaldehyd (Bd. VII, S. 296, Zeile 4 v. u.)<sup>2)</sup> und Phenylhydrazin (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 113604; *C.* 1900 II, 751). — F: 131—132° (G., M. & C.), 131° (MAYER, *B.* 47 [1914], 407).

**6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, 6-Nitro-m-toluylaldehyd-phenylhydrazon**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem bei 44° schmelzenden Nitro-m-toluylaldehyd (Bd. VII, S. 296, Zeile 14 v. u.)<sup>3)</sup> und Phenylhydrazin (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 113604; *C.* 1900 II, 751). — F: 141—142° (?) (G., M. & C.), 145° (MAYER, *B.* 47 [1914], 408).

**m-Toluylaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N:N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Blaßgelbe Tafeln. F: 74—75°; leicht löslich in verd. Alkohol (MAURENBRECHER, *B.* 39, 3585; *C.* 1907 I, 18), 74° (RORIVE, TOLLENS, *B.* 40, 3107).

**p-Toluylaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) und Phenylhydrazin in Alkohol (HANZLIK, BIANCHI, *B.* 32, 1286). Bei Behandlung von salzsauerm p-Toliminoäthyläther (Bd. IX, S. 488) mit Natriumamalgam in saurer Lösung bei Gegenwart von Phenylhydrazin (HENLE, *B.* 38, 1364). — Farblose Blätter (aus Alkohol) (GATTERMANN, *A.* 347, 353). Nimmt am Licht eine Rosafärbung an, die beim Erhitzen auf 105—110° wieder verschwindet (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 560). F: 112—113° (GA.), 113° (LAW, PERKIN, *C.* 1905 I, 359), 114° (PONZIO, *R. A. L.* [5] 15 II, 122; *G.* 36 II, 592), 121° (PADOA, GRA.). Löslich in den üblichen organischen Mitteln (HA., Br.).

**3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, 3-Nitro-p-toluylaldehyd-phenylhydrazon**<sup>4)</sup> (vgl. Bd. VII, S. 299)  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . Orangefarbene Schuppen. F: 112° (HANZLIK, BIANCHI, *B.* 32, 1288).

**p-Toluylaldehyd-diphenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 297)  $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N:N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 83—84°; sehr wenig löslich in 50%igem Alkohol (MAURENBRECHER, *B.* 39, 3585; *C.* 1907 I, 18; RORIVE, TOLLENS, *B.* 40, 3107).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

<sup>2)</sup> Diese in Bd. VII, S. 296, Zeile 4 v. u. als 6-Nitro-m-toluylaldehyd aufgeführte Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von MAYER, *B.* 47, 406 als 2-Nitro-m-toluylaldehyd erkannt worden.

<sup>3)</sup> Diese in Bd. VII, S. 296, Zeile 14 v. u. als 2-Nitro-m-toluylaldehyd aufgeführte Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von MAYER, *B.* 47, 406 als 6-Nitro-m-toluylaldehyd erkannt worden.

<sup>4)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 297.

**Propiophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 300)  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ . Öl (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* **19**, 2897).

**4-Chlor-propiophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 301)  $C_{15}H_{15}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_6H_4Cl$ . Farblose Nadeln. F: 94—96°; löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Ligroin (COLLET, *C. r.* **126**, 1577).

**4-Brom-propiophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 302)  $C_{15}H_{15}N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_6H_4Br$ . Farblose Nadeln. F: 99—101°; löslich in Alkohol (Co., *C. r.* **126**, 1578).

**Methylbenzylketon-phenylhydrazon, Phenylacetone-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 303)  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Fast farblose Blättchen (aus Ligroin). F: 83° (TRENKLER, *A.* **248**, 110), 85° (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1074). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (T.).

**Methyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton-phenylhydrazon, 2.4-Dinitro-phenylacetone-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 304)  $C_{15}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°; zersetzt sich beim Aufbewahren (BORSCHKE, *B.* **42**, 608).

**Methyl-[2.4.6-trinitro-benzyl]-keton-phenylhydrazon, 2.4.6-Trinitro-phenylacetone-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 304)  $C_{15}H_{13}O_6N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . Ziegelrote Stäbchen (aus Alkohol). F: 125° (Zers.) (DITTRICH, *B.* **23**, 2724).

**Methyl-p-tolyl-keton-phenylhydrazon, 4-Methyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 307)  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 97° (WIDMAN, BLADIN, *B.* **19**, 588), 95° (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 403). Zersetzt sich beim Stehen an der Luft (WID., BL.).

**3-Nitro-4-methyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 310)  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . Granatrote Prismen (aus Alkohol) (ERRERA, *G.* **21 I**, 93).

**2.4-Dimethyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 310)  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Farblose Blättchen. F: 84—85,5° (HARDING, COHEN, *Am. Soc.* **23**, 599), 86° (BAYER & Co., D. R. P. 98706; *C.* **1898 II**, 952), 88° (GATTERMANN, *A.* **347**, 372). Löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (HA., Co.). Unbeständig; färbt sich bald gelblichbraun und zuletzt tiefrot (HA., Co.).

**3.4-Dimethyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 312)  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Fast weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 90,5° (BAYER & Co., D. R. P. 98706; *C.* **1898 II**, 952), 96° (GATTERMANN, *A.* **347**, 369). Leicht zersetzlich (GA.).

**Butyphenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 313)  $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . In Alkohol lösliches Öl, das bei —18° anfängt, fest zu werden, und bei längerem Aufbewahren verharzt (SORGE, *B.* **35**, 1074). —  $C_{16}H_{18}N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 199—201°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

**Benzylacetone-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzylacetone (Bd. VII, S. 314) und Phenylhydrazin (SCHLENK, *J. pr.* [2] **78**, 61). Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine auf 55° erwärmte alkoholische Lösung von Benzylacetone-phenylhydrazon (S. 145) unter Durchleiten von Kohlendioxyd (SCH.). — Farblose Blättchen (aus Ligroin). F: 59°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Zerfließt an der Luft zu einem rotgelben Öl.

**4-Nitro-benzylacetone-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 315)  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Dunkelgelbe lichtempfindliche Krystalle. F: 103° (ALBER, *J. pr.* [2] **71**, 45). Zersetzt sich beim Stehen allmählich (A.), beim Erhitzen rasch unter Bildung einer roten, zähen Flüssigkeit (MECH, *C. r.* **143**, 752).

**Isobutyphenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 316)  $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . F: 73° (KLAGES, *B.* **36**, 3691), 71° (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 481 Anm.).

**3-Nitro-4-methyl-propiophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 318)  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 147—149° (ERRERA, *G.* **21 I**, 98).

**3-Nitro-4-methyl-phenylacetone-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Durch Nitrieren von p-Tolyl-aceton (Bd. VII, S. 318) mit Salpetersäure (D: 1,51) und Umsetzen des (nicht rein erhaltenen) Nitroderivats mit Phenylhydrazin (ERRERA, *G.* **21 I**, 101). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213°.

**Cuminal-phenylhydrazin, Cuminol-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Cuminol (Bd. VII, S. 318), suspendiert in Wasser, und einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin (RUDOLPH, *A.* **248**, 100). — Farblose Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 127—129°; ziemlich leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Ligroin

(Ru.). Färbt sich am Sonnenlicht nach RUDOLPH rötlich, nach STOBBE, *A.* **359**, 45 bräunlich; im Dunkeln verschwindet die Färbung wieder (Ru.). Gibt mit Isoamylnitrit in absol. Äther 2,3-Diphenyl-1,4-dicuminal-tetrazan (Syst. No. 2244) und  $N^{\alpha}, N^{\beta}$ -Diphenyl- $N^{\beta}$ -cuminal-cuminsäurehydrazidin („Dehydrocuminolphenylhydrazon“)  $C_{32}H_{34}N_4$  (F: 151,5—152°) (S. 263) (MINTUN, *G.* **27** II, 229, 261). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol in der Wärme entsteht ein Gemisch von Anilin, Cuminyllamin (Bd. XII, S. 1172), Phenylcuminyllamin (Bd. XII, S. 1173), Dicuminyllamin (Bd. XII, S. 1173) und Ammoniak (FRANZEN, *B.* **38**, 1415; *J. pr.* [2] **72**, 215). Ist gegen Hydroxylaminhydrochlorid beständig (FULDA, *M.* **23**, 913).

**Cuminal-diphenylhydrazin, Cuminol-diphenylhydrazon**  $C_{22}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . Hellgelbe Nadeln. F: 78,5—79,5° (MAURENBRECHER, *B.* **39**, 3586; *C.* **1907** I, 18).

**3,4-Dimethyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 323)  $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Fast farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 112° (Zers.); leicht löslich in Aceton, Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Ligroin (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* **63**, 80).

**2,4-Dimethyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 324)  $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Nadeln. F: 115°; schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Äther (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 485).

**2,4,6-Trimethyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 325)  $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). Zerfließt an der Luft zu einer weichen harzigen Masse (FEITH, *B.* **24**, 3544).

**2,4,5-Trimethyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 326)  $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . Farblose Blättchen (aus Essigsäure). F: 127° (GATTERMANN, *A.* **347**, 376).

**tert.-Butyl-phenyl-keton-phenylhydrazon,  $\omega,\omega,\omega$ -Trimethyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 330)  $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_3$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (NEF, *A.* **310**, 321).

**Propyl-p-tolyl-keton-phenylhydrazon, 4-Methyl-butyrophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 330)  $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 73°; zersetzt sich beim Stehen (WILGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 79).

**3-tert.-Butyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus dem bei der Oxydation von 3-tert.-Butyl-toluol (Bd. V, S. 437) mit Kaliumpersulfat neben 3,3'-Di-tert.-butyl-dibenzyl (Bd. V, S. 624) entstehenden, nicht näher beschriebenen 3-tert.-Butyl-benzaldehyd beim Erwärmen mit Phenylhydrazin (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2533). — F: 115°.

**4-Propyl-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Propyl-acetophenon (Bd. VII, S. 331) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (WIDMAN, *B.* **21**, 2226). — Gelblichweiße sechsseitige Tafeln (aus Petroläther). F: 92°; leicht löslich in warmem Petroläther; sehr unbeständig.

**3-Nitro-4-propyl-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Nitro-4-propyl-acetophenon (Bd. VII, S. 331) und Phenylhydrazin (W., *B.* **21**, 2229). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°; ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

**4-Isopropyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 331)  $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . Farblose oder gelbliche sechsseitige Tafeln (aus Petroläther). F: 81—82°; sehr unbeständig (W., *B.* **21**, 2226).

**3-Nitro-4-isopropyl-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 3-Nitro-4-isopropyl-acetophenon (Bd. VII, S. 331) und Phenylhydrazin (W., *B.* **21**, 2230). — F: 138°. Ähnelt dem 3-Nitro-4-propyl-acetophenon-phenylhydrazon (s. o.).

**2,4-Dimethyl-propiophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 332)  $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Farblose Blättchen. F: 126°; leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Essigsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 140).

**2,4-Dimethyl-isobutyrophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 336)  $C_{18}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CH(CH_3)_2] \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Nadeln oder Blättchen. F: 128—129° (CL., *J. pr.* [2] **46**, 482).

**2,3,4,5-Tetramethyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 337)  $C_{18}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H(CH_3)_4$ . Farblose Blättchen. F: 129° (CLAUS, FÖHLISCH, *J. pr.* [2] **38**, 231).



**2.3.4.6-Tetramethyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 337)  $C_{18}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H(CH_3)_4$ . Schwach gelbe Nadeln. Beginnt bei  $215^\circ$  sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen; färbt sich am Licht braun (CLAUS, FOCKING, *B.* 20, 3098).

**2.3.5.6-Tetramethyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 337)  $C_{18}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H(CH_3)_4$ . Krystalle. Zersetzt sich bei  $225^\circ$ , ohne zu schmelzen (CL., FOR., *B.* 20, 3101).

**$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cuminyl-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 342)  $C_{20}H_{26}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $135^\circ$  (kor.) (HARRIES, WARUNIS, *A.* 330, 260).

**Isobutylcarvacrylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 343)  $C_{21}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . Dunkelrotes Öl (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 488).

**Cinnamal-phenylhydrazin, Zimtaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : C_6H_5$ . *B.* Aus Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348), in Wasser suspendiert oder in verd. Alkohol gelöst, mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (E. FISCHER, *B.* 17, 575). — Feine schwach gelbe Nadeln oder Platten (aus Alkohol) (E. F.). Schwach phototrop; nimmt an der Sonne in einigen Minuten eine Braunfärbung an, die im Dunkeln in einigen Tagen verschwindet (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 559). F:  $168^\circ$  (E. F.),  $169$ — $170^\circ$  (MICHAELIS, JACOBI, *B.* 26, 2160),  $171^\circ$  (PAD., GRA.). Wandelt sich bei der Destillation in das isomere 1.5-Diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3475) um (LAUBMANN, *B.* 21, 1213). Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam und Essigsäure in Alkohol  $\gamma$ -Phenyl-propylamin (Bd. XII, S. 1145) (TAFEL, *B.* 19, 1930; MI., J.). Gibt beim Kochen mit Eisessig 1.5-Diphenyl-pyrazolin (AUWERS, K. MÜLLER, *B.* 41, 4232). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht Zimtaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 236) (AU., K. M.). Zimtaldehyd-phenylhydrazon wird von Hydroxylaminhydrochlorid nicht verändert (FULDA, *M.* 23, 913). — Verbindung mit Chlorwasserstoff  $C_{15}H_{14}N_2 + HCl$ . Gelbes krystallinisches Pulver (CRUSA, *R. A. L.* [5] 18 II, 102; *G.* 41 I, 669). — Verbindung mit Pikrylchlorid  $C_{15}H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_2N_3Cl$ . Ziegelrote Nadelchen. F:  $112$ — $113^\circ$ ; ziemlich schwer löslich in Alkohol (CRUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] 16 I, 412; *G.* 37 II, 5).

**$\alpha$ -Chlor-zimtaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CCl : CH : C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 357) und Phenylhydrazin (NAAR, *B.* 24, 247). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol), die sich an der Luft bräunen. F:  $160^\circ$ .

**$\alpha$ -Brom-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 358)  $C_{15}H_{13}N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CBr : CH : C_6H_5$ . Gelbe Nadeln, die sich im Licht rasch bräunlich färben. F:  $129^\circ$  bis  $130^\circ$  (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* 17, 1815).

**2-Nitro-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 358)  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : C_6H_4 \cdot NO_2$ . Bordeauxrote Nadeln (aus Alkohol). F:  $157,5^\circ$  (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2338).

**3-Nitro-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 358)  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : C_6H_4 \cdot NO_2$ . Granatrote Tafeln (aus Alkohol). F:  $160^\circ$  (KINKELIN, *B.* 18, 484).

**4-Nitro-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 358)  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : C_6H_4 \cdot NO_2$ . Orangerote Krystalle (aus absol. Alkohol). F:  $180$ — $181^\circ$  (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2337).

**$\alpha$ -Chlor-2-nitro-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 358)  $C_{15}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CCl : CH : C_6H_4 \cdot NO_2$ . Gelbe Blättchen (aus Eisessig), die sich an der Luft bräunen. F:  $140$ — $141^\circ$  (NAAR, *B.* 24, 248).

**$\alpha$ -Chlor-3-nitro-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 359)  $C_{15}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CCl : CH : C_6H_4 \cdot NO_2$ . Hellgelbe Schuppen (aus Eisessig). F:  $154$ — $156^\circ$  (NAAR, *B.* 24, 251).

**$\alpha$ -Chlor-4-nitro-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 359)  $C_{15}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CCl : CH : C_6H_4 \cdot NO_2$ . Zinnoberrote Blättchen. F:  $179^\circ$ ; schwer löslich in Alkohol und Eisessig; beständig gegen Säuren und Alkalien (NAAR, *B.* 24, 248).

**$\alpha$ -Brom-2-nitro-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 359)  $C_{15}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CBr : CH : C_6H_4 \cdot NO_2$ . Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F:  $134^\circ$  (Zers.) (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* 17, 1817; NAAR, *B.* 24, 248).

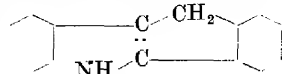
**$\alpha$ -Brom-3-nitro-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 359)  $C_{15}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CBr : CH : C_6H_4 \cdot NO_2$ . Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). F:  $120^\circ$  (KINKELIN, *B.* 18, 485).

**$\alpha$ -Brom-4-nitro-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 359)  $C_{15}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CBr : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Rubinrote Nadeln (aus Essigsäure). F:  $153^\circ$  (EINHORN, GEHRENBECCK, *A.* **253**, 351),  $154^\circ$  (ZERS.) (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **17**, 1816; NAAR, *B.* **24**, 248). Schwer löslich in Alkohol (Z., v. H.); ziemlich löslich in heißer Essigsäure (Z., v. H.; N.).

**Zimtaldehyd-diphenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 348)  $C_{21}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2N : N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $135-136^\circ$  (MAURENBRECHER, *B.* **39**, 3585; C. **1907** I, 18).

**Vinylphenylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 359)  $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) : CH : CH_2$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). F:  $152-153^\circ$ ; sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol; ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Ligroin; die verd. Lösungen fluorescieren (SCHÄFER, TOLLENS, *B.* **39**, 2186).

**$\alpha$ -Hydrindon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 360)  $C_{15}H_{14}N_2 =$   
 $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \cdot CH_2$ . Farblose Prismen (aus Alkohol). F:  $130-131^\circ$  (WISLIGENUS, KÖNIG, *A.* **275**, 345),  $130^\circ$  (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 201; KÖHLER, *Am.* **42**, 380),  $127-128^\circ$  (ZERS.) (KIPPING, *Soc.* **65**, 493). Leicht löslich in Alkohol, Äther (Wl., Kö.), schwer löslich in Petroläther (KIP.), fast unlöslich in Wasser (Wl., Kö.). Färbt sich beim Stehen an der Luft rötlich (Wl., Kö.; KIP.; MOUR.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure das Benzylidenindol der nebenst. Formel (Syst. No. 3089) (HAUSMANN, *B.* **22**, 2022).



**6-Chlor-hydrindon-(1)-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}N_2Cl = C_6H_3Cl \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \cdot CH_2$ .  
*B.* Aus 6-Chlor-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 361) und Phenylhydrazin (MIERSCH, *B.* **25**, 2113). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F:  $136,5-137,5^\circ$ .

**5-Chlor-hydrindon-(1)-phenylhydrazon oder 7-Chlor-hydrindon-(1)-phenylhydrazon** oder Gemisch der beiden (vgl. Bd. VII, S. 361)  $C_{15}H_{13}N_2Cl =$   
 $C_6H_3Cl \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \cdot CH_2$ . Farblose Nadelchen, die sich am Licht bald scharlachrot färben; F:  $139^\circ$  (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1893).

**4-Brom-hydrindon-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 362)  $C_{15}H_{13}N_2Br =$   
 $C_6H_3Br \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \cdot CH_2$ . Fast farblose Nadeln (aus siedendem Alkohol); färbt sich an der Luft gelbrot; F:  $146-147,5^\circ$  (MIERSCH, *B.* **25**, 2110).

**6-Brom-hydrindon-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 362)  $C_{15}H_{13}N_2Br =$   
 $C_6H_3Br \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \cdot CH_2$ . Farblose Prismen (aus Alkohol). F:  $158-159,5^\circ$  (MIERSCH, *B.* **25**, 2111).

**$\beta$ -Hydrindon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 363)  $C_{15}H_{14}N_2 =$   
 $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array} \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Flache Tafeln (aus Alkohol). F:  $120^\circ$  (SCHAD, *B.* **28**, 222; MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 186).

**Benzalacetone-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) : CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzalacetone (Bd. VII, S. 364) und einer wäßrigen, mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in gelinder Wärme (E. FISCHER, *B.* **17**, 576). Aus Benzalacetone und Phenylhydrazin beim Erwärmen in alkoh. Lösung (KNORR, *B.* **20**, 1099). Aus Benzalacetone-azin (Bd. VII, S. 367) und Phenylhydrazin bei 6-8-stdg. Kochen in alkoh. Lösung (KNÖPFER, *M.* **30**, 38). — Gelbe Blättchen oder flache Nadeln (aus siedendem Alkohol). F:  $157^\circ$  (E. F.),  $159^\circ$  (KNÖPFER). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkalien (KNORR). Löst sich in Salzsäure mit intensiv gelber Farbe (KNÖPFER). — Liefert beim Erhitzen 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3476) und 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3482) (KNORR; vgl. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm.; v. AUWERS, MAUSS, *B.* **59** [1926], 612). Auch beim Erwärmen mit Eisessig entsteht 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazolin (AU., VOSS, *B.* **42**, 4419). Liefert bei der Reduktion in Alkohol mit Natriumamalgam und soviel Eisessig, daß die Lösung sauer bleibt, bei  $55-60^\circ$   $\gamma$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-butan (Bd. XII, S. 1165), mit Natriumamalgam in Alkohol unter Durchleiten von Kohlendioxyd bei  $55^\circ$  Benzylacetone-phenylhydrazon (S. 142) (SCHLENK, *J. pr.* [2] **78**, 57, 60). Wird durch salzsaures Hydroxylamin in Benzalacetoneoxim (Bd. VII, S. 366) übergeführt (FULDA, *M.* **23**, 916).

**4-Chlor-benzalacetone-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) : CH : CH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Aus 4-Chlor-benzalacetone (Bd. VII, S. 367) und Phenylhydrazin (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 279). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F:  $160^\circ$ .

[ $\alpha$ -Brom-benzal]-aceton-phenylhydrazon (vgl. Bd. VII, S. 367)  $C_{16}H_{15}N_2Br$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CBr \cdot C_6H_5$ . Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 97° (Zers.) (RUHE-MANN, WATSON, *Soc.* **85**, 464).

**3-Nitro-benzalaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 367)  $C_{16}H_{15}O_2N_3$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . F: 155° (VORLÄNDER, A. **284**, 294).

**4-Nitro-benzalaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 368)  $C_{16}H_{15}O_2N_3$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 195—196° (AUWERS, VOSS, B. **42**, 4425). — Liefert beim Kochen mit Eisessig 3-Methyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3476).

**5-Chlor-2-nitro-benzalaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 368)  $C_{16}H_{14}O_2N_3Cl$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ . Nadelchen. F: 161°; löst sich in Alkohol und Essigester mit roter, in Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin mit gelber Farbe (ETCHENGRÜN, EINHORN, A. **262**, 147).

**2,4-Dinitro-benzalaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 368)  $C_{16}H_{14}O_4N_4$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . Rotbraune Nadeln (aus Xylol). F: 191° (FRIEDLÄNDER, COHN, M. **23**, 1006).

**$\alpha$ -Methyl-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 369)  $C_{16}H_{16}N_2$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (v. MILLER, KINKELIN, B. **19**, 526).

**3-Nitro- $\alpha$ -methyl-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 369)  $C_{16}H_{15}O_2N_3$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Goldgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 135°; färbt sich am Licht rot (v. MILLER, KINKELIN, B. **19**, 531).

**4-Nitro- $\alpha$ -methyl-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 369)  $C_{16}H_{15}O_2N_3$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 196°; schwer löslich in Alkohol (BIEHRINGER, J. **1900**, 1235).

**4-Methyl-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 369)  $C_{16}H_{16}N_2$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (SCHOLTZ, WIEDEMANN, B. **36**, 851).

**1-Phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalins** (vgl. Bd. VII, S. 370)  $C_{16}H_{16}N_2$  =  $C_6H_4 \begin{array}{c} C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad \quad \quad CH_2 \end{array}$ . Fast farblose Tafeln (aus Methylalkohol). F: 84—85° (Zers.); leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in kochendem Petroläther (KIPPING, HILL, *Soc.* **75**, 150). — Sehr unbeständig; zersetzt sich bei Einw. von Licht und Luft.

**2-Phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Phenylhydrazon des  $\beta$ -Keto-tetrahydronaphthalins** (vgl. Bd. VII, S. 370)  $C_{16}H_{16}N_2$  =  $C_6H_4 \begin{array}{c} CH_2 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad \quad \quad CH_2 \end{array}$ . Weiße Schüppchen, die sich im Sonnenlicht schnell gelb und dann braun färben. F: 107,5° bis 108°; leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroin (BAMBERGER, VOSS, B. **27**, 1548).

**2-Methyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 372)  $C_{16}H_{16}N_2$  =  $C_6H_4 \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} > CH \cdot CH_3$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 116° (v. MILLER, ROHDE, B. **23**, 1889).

**4-Methyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 372)  $C_{16}H_{16}N_2$  =  $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} > CH_2$ . Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol), die sich am Licht bald rot färben. F: 132° (Zers.) (YOUNG, B. **25**, 2105).

**6-Methyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 372)  $C_{16}H_{16}N_2$  =  $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} > CH_2$ . Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol), die sich am Licht bald rot färben. F: 133° (Zers.) (YOUNG, B. **25**, 2105).

**$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -benzal-aceton-phenylhydrazon, Äthylstyrylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 373)  $C_{17}H_{18}N_2$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . F: 101° (HARRIES, MÜLLER, B. **35**, 968), 104—105° (AUWERS, VOSS, B. **42**, 4420).

**$\beta$ - $\beta$ -Phenäthyl]-acrolein-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 373)  $C_{17}H_{18}N_2$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 100° (E. FISCHER, HOFFA, B. **31**, 1994).

**$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzal-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 373)  $C_{17}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_5$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei  $105^\circ$  (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 970; F:  $104\text{--}105^\circ$  (AUWERS, Voss, *B.* **42**, 4420). Liefert beim Kochen mit Eisessig 3,4-Dimethyl-1,5-diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3477) (AT., V.).

**$\omega$ -Isopropyliden-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 373)  $C_{17}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Fast farblose Platten. F:  $88^\circ$ ; färbt sich am Licht und an der Luft braun und zersetzt sich nach einigen Stunden unter Verflüssigung (KOHLE, *Am.* **42**, 399).

**4-Methyl-benzalaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 374)  $C_{17}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

Präparat von Hanzlík, Bianchi. Gelbe Blättchen; F:  $138^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Ligroin (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2283).

Präparat von Gattermann. Gelbe Nadeln (aus Alkohol); F:  $154^\circ$ ; lagert sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1-Phenyl-3-methyl-5-p-tolyl-pyrazolin (Syst. No. 3477) um (GATTERMANN, *A.* **347**, 362).

**3-Nitro-4-methyl-benzalaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 374)  $C_{17}H_{17}O_2N_3 = C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . Rote Nadeln (aus Alkohol). F:  $146\text{--}147^\circ$ ; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2284).

**4,7-Dimethyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 376)  $C_{17}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_2 \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \cdot CH_2$ . F:  $132\text{--}133^\circ$ ; unbeständig (MOUREU, *Bl.* [3] **9**, 573; *A. ch.* [7] **2**, 205).

**$\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -benzal-aceton-phenylhydrazon, Propylstyrylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 376)  $C_{18}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $98\text{--}99^\circ$  (AUWERS, Voss, *B.* **42**, 4420),  $99\text{--}100^\circ$ ; zersetzt sich bald (HARRIES, BROMBERGER, *B.* **35**, 3089).

**$\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -benzal-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 376)  $C_{18}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot C_6H_5$ . Farblose Nadeln. F:  $86^\circ$ ; zersetzt sich innerhalb 1—2 Stdn. (HARRIES, BROMBERGER, *B.* **35**, 3090).

**$\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -benzal-aceton-phenylhydrazon, Butylstyrylketon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 377)  $C_{19}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Gelbliche Platten oder Nadeln (aus Alkohol). F:  $97,5\text{--}98,5^\circ$ ; leicht löslich (AUWERS, Voss, *B.* **42**, 4421).

**$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cuminal-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 379)  $C_{20}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $87,5^\circ$  (HARRIES, WARUNIS, *A.* **330**, 258).

**$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -cuminal-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 379)  $C_{20}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $106,5^\circ$  (korr.) (H., W., *A.* **330**, 261).

**$\alpha$ -n-Octyl- $\alpha'$ -benzal-aceton-phenylhydrazon, n-Nonyl-styryl-ke-ton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 381)  $C_{24}H_{32}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[(CH_2)_8 \cdot CH_3] \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $76\text{--}77^\circ$  (AUWERS, Voss, *B.* **42**, 4422).

**Phenylhydrazon des 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-ons-(3)**  $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad CH_2 \end{array} \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\omega$ -Acetonyl-acetophenon (Bd. VII, S. 687) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (PAAL, *B.* **17**, 914). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 388) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (P.; BORSCHKE, MENZ, *B.* **41**, 198). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F:  $154^\circ$  bis  $155^\circ$  (P.; B., M.). Äußerst schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol (P.).

**Cinnamalaceton-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Cinnamalaceton (Bd. VII, S. 390) und Phenylhydrazin (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2323). — Citronengelbe Blätter (aus Alkohol). F:  $180^\circ$ . Schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol und Äther; leicht löslich in Eisessig und Essigester.

**4-Nitro-cinnamalaceton-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-cinnamalaceton (Bd. VII, S. 391) und Phenylhydrazin in Alkohol (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 355). — Rubinrote Kryställchen (aus absol. Alkohol). F:  $209\text{--}210^\circ$ .

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexen-(6)-ons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 393)  $C_{19}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot NO_2) \\ \text{CH} \text{---} \text{C}(CH_3) \end{array} > CH_2$ . Gelbbraunes Krystallpulver. Schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 135—140°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin (KNOEVE-NAGEL, A. 303, 235).

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexen-(6)-ons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 393)  $C_{19}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot NO_2) \\ \text{CH} \text{---} \text{C}(CH_3) \end{array} > CH_2$ . Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 173°; löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (K., A. 303, 239).

**$\beta$ -Naphthaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 401)  $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_{10}H_7$ . Farblose Blättchen. F: 205—206° (Zers.); wird am Licht rotbraun (MONIER-WILLIAMS, Soc. 89, 276).

**Methyl- $\beta$ -naphthyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 402)  $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_{10}H_7$ . Schwach gelbrot gefärbte Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 171° (CLAUS, FEIST, B. 19, 3181; vgl. CLAUS, TERSTEEGEN, J. pr. [2] 42, 518).

**Phenylhydrazon des 1,5-Dimethyl-2-benzal-cyclohexen-(4)-ons-(3)** (vgl. Bd. VII, S. 405)  $C_{21}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} C : CH \cdot C_6H_5 \\ CH \text{---} C(CH_3) \end{array} > CH_2$ . Gelbe Nadelchen (aus Petroläther + Essigester). F: 180° (GARELLI, G. 23 I, 574).

**Acenaphthenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 410)  $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \end{array} C_{10}H_6$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 90°; wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Chloroform (GRAEBE, JEQUIER, A. 290, 200).

**Benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . B. Bei mehrstündigem Digerieren von Benzophenon (Bd. VII, S. 410) mit Phenylhydrazin und dem gleichen Volumen Alkohol auf dem Wasserbade (E. FISCHER, B. 17, 576; PICKEL, A. 232, 228); Wärmetönung dieser Reaktion: LANDRIEU, C. r. 141, 360. Benzophenon-phenylhydrazon entsteht auch beim Erhitzen von Benzophenonoxim (Bd. VII, S. 416) mit Phenylhydrazin auf 140° (JUST, B. 19, 1206; PLATNER, A. 278, 369). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (E. FI.; PR.; J.), 137—138° (PL.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem (PR.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, Ph. Ch. 21, 366. Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AU., MANN, B. 33, 1303. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2354,8 Cal. (LA., C. r. 141, 360). — Beim Eintragen von Natrium in die alkoh. Lösung entstehen Diphenylmethan (Bd. V, S. 588), Ammoniak, Benzhydrylamin (Bd. XII, S. 1323), Dibenzhydrylamin (Bd. XII, S. 1324) und Anilin (MICHAELIS, LINOW, B. 26, 2168). Ist gegen Hydroxylamin-hydrochlorid beständig (FULDA, M. 23, 915).

**4-Chlor-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{15}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 4-Chlor-benzophenon (Bd. VII, S. 419) und Phenylhydrazin (OVERTON, B. 26, 27). — Farblose Krystalle (aus Äther + Eisessig). F: 106°.

**4,4'-Dibrom-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 423)  $C_{19}H_{14}N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4Br)_2$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 138° (SCHÖPF, B. 24, 3768).

**3-Nitro-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 425)  $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (CARRÉ, C. r. 144, 34; BL. [4] 5, 282; A. ch. [8] 19, 231).

**4-Nitro-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 426)  $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (CARRÉ, C. r. 144, 34; BL. [4] 5, 281; A. ch. [8] 19, 228).

**3,3'-Dinitro-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 427)  $C_{19}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . Rotes Pulver (aus Eisessig). F: 219—220°; schwer löslich in heißem Alkohol (MÜNCHMEYER, B. 20, 510).

**4-Chlor-benzophenon-diphenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 419)  $C_{25}H_{19}N_2Cl = (C_6H_5)_2N : N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4Cl$ . Gelbe Krystalle. F: 130° (OVERTON, B. 26, 34).

**2-Phenyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 430)  $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ . Blättchen. Schmilzt zwischen  $118^\circ$  und  $124^\circ$  (FANTO, *M.* **19**, 589); F:  $115^\circ$  (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413). Leicht zersetzlich (F.).

**4-Phenyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 430)  $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ . Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F:  $188-189^\circ$  (GATTERMANN, *A.* **347**, 382).

**Desoxybenzoin-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 431)  $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich an der Luft gelb und zerfällt schließlich zu einem roten Öl (E. FISCHER, *A.* **236**, 135). F:  $116^\circ$  (SMITH, RANSOM, *Am.* **16**, 111 Anm.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther (E. F.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* **91**, 1582. — Liefert beim Schmelzen mit Zinkchlorid oder beim Kochen mit einer starken alkoholischen Salzsäure 2.3-Diphenyl-indol (Syst. No. 3092) (E. F.).

**Diphenylacetaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 438)  $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5)_2$ . Nadeln (aus Alkohol), die sich an Luft und Licht ziemlich rasch rötlich färben. Ziemlich leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, schwerer in Benzol und Lignoïn (RUDOLPH, *A.* **248**, 102).

**Phenyl-p-tolyl-ke-ton-phenylhydrazon, 4-Methyl-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 440)  $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Weiße Krystalle. F:  $109^\circ$ ; schwer löslich in kaltem Alkohol (OVERTON, *B.* **26**, 26).

**4'-Nitro-4-methyl-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 443)  $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F:  $154^\circ$ ; kaum löslich in Lignoïn, leicht in Äther, Chloroform und Benzol (LIMPRICHT, SAMETZ, *A.* **286**, 329).

**Phenyl-p-tolyl-ke-ton-diphenylhydrazon, 4-Methyl-benzophenon-diphenylhydrazon**  $C_{26}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

a) Höher-schmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-ke-ton (Bd. VII, S. 440), gelöst in Eisessig und N.N-Diphenyl-hydrazin (S. 122) (OVERTON, *B.* **26**, 32). Neben der  $\beta$ -Form durch Einw. von N.N-Diphenyl-hydrazin auf das aus Phenyl-p-tolyl-ke-ton und Phosphorpentachlorid erhaltliche (nicht näher beschriebene) Phenyl-p-tolyl-dichlormethan in äther. Lösung (O.). — Gelbe Krystalle. F:  $122^\circ$ .

b) Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* s. bei der  $\alpha$ -Form. — Hellgelbe Krystalle (aus Äther + Eisessig). F:  $95-96^\circ$  (O.).

**Dibenzylketon-phenylhydrazon,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl-aceton-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (TRENKLER, *A.* **248**, 112). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F:  $120^\circ$  (T.),  $128-129^\circ$  (FRANCIS, *Soc.* **75**, 868). Leicht löslich in Äther, Benzol und in heißem Alkohol (T.).

**Bis-[4-nitro-benzyl]-ke-ton-phenylhydrazon,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[4-nitro-phenyl]-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 447)  $C_{21}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $136^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 178).

**Methyl-benzhydryl-ke-ton-phenylhydrazon,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 448)  $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(C_6H_5)_2$ . Fast weiße Nadeln (aus Benzol). F:  $131^\circ$  (STOERMER, *B.* **39**, 2303).

**4,4'-Dimethyl-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 451)  $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . Prismen (aus Alkohol). F:  $100^\circ$  (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 842).

**3,3'-Dinitro-4,4'-dimethyl-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 452)  $C_{21}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_3]_2$ . Rote Krystalle. F:  $169-170^\circ$  (LANGE, ZUFALL, *A.* **271**, 7).

**Benzyl- $\alpha$ -phenäthyl-ke-ton-phenylhydrazon,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 452)  $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Weiße Prismen (aus Lignoïn). F:  $92-93^\circ$  (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 268).

**Phenyl-[ $\beta$ -phenyl-propyl]-ke-ton-phenylhydrazon,  $\beta$ -Phenyl-butyrophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 453)  $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln. F:  $78-79^\circ$  (HARRIES, GOLLENTZ, *A.* **330**, 233).

**Benzyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-ke-ton-phenylhydrazon, 2.5-Dimethyl-desoxybenzoin-phenylhydrazon<sup>1)</sup>** (vgl. Bd. VII, S. 454)  $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Gelbrot; krystallinisch. F:  $96^\circ$  (WEGE, *B.* **24**, 3542).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Desoxybenzoin“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

**Phenyl- $[\beta$ -phenyl-isobutyl]-keton-phenylhydrazon**,  $\beta$ -Phenyl-isovalerophenon-phenylhydrazon (vgl. Bd. VII, S. 459)  $C_{23}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln. F: 94° (KOHLER, *Am.* **42**, 400).

**$\alpha, \alpha$ -Di- $p$ -tolyl-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 460)  $C_{23}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . Fast weiße Nadeln. F: 122° (STOERMER, *B.* **39**, 2304).

**3.4.3'.4'-Tetramethyl-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 461)  $C_{23}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ . Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 130° (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 844).

**Fluorenon - phenylhydrazon**  $C_{19}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_4 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus 1,5 g

Fluorenon (Bd. VII, S. 465) und 1 g Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, *M.* **16**, 808). Durch Einw. von 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid auf eine eisgekühlte, alkoholisch-ätzalkalische Lösung von 1 Mol. des Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure-äthylesters (Bd. X, S. 776) (WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 761). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 151—151,5° (G., SCH.), 151—152° (W., D.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig (W., D.). — Wird durch Hydroxylamin-hydrochlorid in Fluorenoxim verwandelt (FULDA, *M.* **23**, 915).

**2(?) - Chlor-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{13}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_3H_7Cl$ . *B.* Aus dem durch Chlorieren von Fluorenon erhältlichen Chlorfluorenon (Bd. VII, S. 468)<sup>1)</sup> und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, *M.* **16**, 810). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139—141°.

**2.7-Dichlor-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_3Cl \\ \diagdown C_6H_3Cl \end{smallmatrix}$ . *B.*

Aus dem durch Chlorieren von Fluorenon erhältlichen Dichlorfluorenon (Bd. VII, S. 468)<sup>2)</sup> und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (G., SCHR., *M.* **16**, 811). — Gelbe Nadeln. F: 185° bis 186°.

**2-Brom-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{13}N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_3H_7Br$ . *B.* Aus 2-Brom-fluorenon (Bd. VII, S. 468) und salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3752). — Ziegelrote Nadelchen (aus Alkohol). F: 148°.

**2.7-Dibrom-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{12}N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_3Br \\ \diagdown C_6H_3Br \end{smallmatrix}$ . *B.*

Aus 2.7-Dibrom-fluorenon (Bd. VII, S. 468) und Phenylhydrazin (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, *M.* **16**, 812) oder salzsaurem Phenylhydrazin (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3754) in siedendem Alkohol. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 190° (G., SCHR.); orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 192—193° (J. SCHM., B.).

**x.x-Dibrom-fluorenon-phenylhydrazon** („ $\delta$ -Dibrom-fluorenon“-phenylhydrazon)  $C_{19}H_{12}N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_3H_7Br_2$ . *B.* Aus dem beim Erhitzen von Diphensäure mit Brom auf 200° entstehenden Dibromfluorenon („ $\delta$ -Dibrom-fluorenon“, Bd. VII, S. 469) und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, *M.* **16**, 822). — Orangefarbene Nadeln. Sintert bei 250° und schmilzt bei 252° unter Gasentwicklung; sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton.

**2.4(?) . 7-Tribrom-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{11}N_2Br_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_2Br_2 \\ \diagdown C_6H_2Br \end{smallmatrix}$ .

*B.* Aus dem durch Bromieren von 2.7-Dibrom-fluorenon entstehenden Tribromfluorenon vom Schmelzpunkt 180—181° (Bd. VII, S. 469)<sup>3)</sup> und salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3768). — Orangefarbene Nadelchen. F: 227° (Zers.).

**2-Nitro-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_3H_7NO_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-fluorenon (Bd. VII, S. 469) und Phenylhydrazin in siedendem Eisessig (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, *M.* **16**, 825). — Ziegelrote Nadelchen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 210—214°

<sup>1)</sup> Diese im Bd. VII, S. 468 als x-Chlor-fluorenon aufgeführte Verbindung ist gemäß der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] gemachten Angabe von SIEGLITZ, SCHATZKES, *B.* **54**, 2073 Anm. 5 wahrscheinlich 2-Chlor-fluorenon.

<sup>2)</sup> Diese in Bd. VII, S. 468 als x.x-Dichlor-fluorenon vom Schmelzpunkt 188—189° aufgeführte Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von J. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **387**, 151, 161 als 2.7-Dichlor-fluorenon erkannt worden.

<sup>3)</sup> Diese in Bd. VII, S. 469 als 2.3(?) . 7-Tribrom-fluorenon aufgeführte Verbindung ist auf Grund der Analogie zum Trinitrofluorenon als 2.4(?) . 7-Tribrom-fluorenon zu formulieren; vgl. J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3767, Z. 4 v. u., sowie die Anmerkung 2 auf S. 151.

unter Gasentwicklung; sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol.

**7-Brom-2-nitro-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{12}O_2N_3Br =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot NO_2 \\ C_6H_5Br \end{smallmatrix}$ . B. Aus 7-Brom-2-nitro-fluorenon (Bd. VII, S. 469) und salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, BAUER, B. 38, 3756). — Rote Nadeln. F: 245° (Zers.).

**1.8-Dinitro-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot NO_2 \\ C_6H_5 \cdot NO_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 1.8-Dinitro-fluorenon (Bd. VII, S. 470) und salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, STÜTZEL, A. 370, 27). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 206° bis 207°.

**2.5-Dinitro-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot NO_2 \\ C_6H_5 \cdot NO_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 2.5-Dinitro-fluorenon (Bd. VII, S. 470, Zeile 7—3 v. u.<sup>1)</sup>) und salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, BAUER, B. 38, 3750). — Ziegelrote Nadelchen. F: 241° (Zers.).

**2.7-Dinitro-fluorenon-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot NO_2 \\ C_6H_5 \cdot NO_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 2.7-Dinitro-fluorenon (Bd. VII, S. 470) und Phenylhydrazin in heißem Eisessig (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, M. 16, 825). Aus 2.7-Dinitro-fluorenon und salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, BAUER, B. 38, 3747). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 257—258° (G., SCHR.), bei 263—264° (J. SCHM., B.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig (G., SCHR.).

**x.x-Dinitro-fluorenon-phenylhydrazon** („ $\beta$ -Dinitro-fluorenon“-phenylhydrazon)  $C_{19}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{13}H_6(NO_2)_2$ . B. Aus dem beim Nitrieren von Fluorenon neben 2.7-Dinitro-fluorenon entstehenden x.x-Dinitro-fluorenon ( $\beta$ -Dinitro-fluorenon, Bd. VII, S. 471) und Phenylhydrazin in Eisessig (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, M. 16, 826). — Rote Nadelchen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 227—228° unter Zersetzung.

**2.4.7-Trinitro-fluorenon-phenylhydrazon<sup>2)</sup>**  $C_{19}H_{11}O_6N_5 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C_6H_2(NO_2)_2 \\ C_6H_5 \cdot NO_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus dem durch Nitrieren von Fluorenon oder von 2.7-Dinitro-fluorenon entstehenden Trinitro-fluorenon (Bd. VII, S. 471<sup>2)</sup>) und Phenylhydrazin beim Erhitzen in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (J. SCHMIDT, BAUER, B. 38, 3762). — Violette Blättchen. F: 276° (Zers.).

**Fluorenon-diphenylhydrazon**  $C_{25}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix}$ . Dunkelrote, fast schwarze Krystalle. F: 149°; sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol (ARMSTRONG, ROBERTSON, Soc. 87, 1291).

**9-Formyl-fluoren-phenylhydrazon** bzw. **9-Phenylhydrazinomethylen-fluoren** (vgl. Bd. VII, S. 477)  $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix}$  bzw.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH : C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix}$ . Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 126—127°; färbt sich allmählich rotgelb, auch die anfangs farblosen Lösungen werden beim Stehen dunkelrot (WISLICENUS, WALDMÜLLER, B. 42, 788).

**4-Chlor- $\omega$ -[4-chlor-benzal]-acetophenon-phenylhydrazon, 4.4'-Dichlor-chalkon-phenylhydrazon<sup>3)</sup>** (vgl. Bd. VII, S. 482)  $C_{21}H_{16}N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4Cl) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4Cl$ . Die von STRAUS, ACKERMANN, B. 42, 1813 (vgl. dazu AUWERS, VOSS, B. 42, 4415)

<sup>1)</sup> Diese in Bd. VII, S. 470 als 4.5-Dinitro-fluorenon aufgeführte Verbindung wird nunmehr als 2.5-Dinitro-fluorenon formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [i. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, Soc. 1926, 671; KUHN, ALBRECHT, A. 455 [1927], 281 und einer Privatmitteilung von J. SCHMIDT.

<sup>2)</sup> Die in Bd. VII, S. 471 als 2.3.7-Trinitro-fluorenon aufgeführte Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [i. I. 1910] erschienenen Arbeit von BELL, Soc. 1928, 1990 als 2.4.7-Trinitro-fluorenon zu formulieren.

<sup>3)</sup> Bezeichnung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.



als solches beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von STRAUS, B. 51, 1458 Anm., als 1-Phenyl-3.5-bis-[4-chlor-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3487) erkannt worden.

**$\omega$ -[3-Nitro-benzal]-acetophenon-phenylhydrazon, 3-Nitro-chalkon-phenylhydrazon**<sup>1)</sup> (vgl. Bd. VII, S. 482)  $C_{21}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 101—103° (AUWERS, VOSS, B. 42, 4425). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol + Eisessig Anilin. Liefert mit siedendem Eisessig 1.3-Diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3487). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird mit Eisenchlorid grün gefärbt.

**$\omega$ -[4-Nitro-benzal]-acetophenon-phenylhydrazon, 4-Nitro-chalkon-phenylhydrazon**<sup>1)</sup> (vgl. Bd. VII, S. 482)  $C_{21}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (AUWERS, VOSS, B. 42, 4426). — Liefert beim Kochen mit Eisessig 1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3487).

**3-Phenyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 483)  $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH(C_6H_5) \end{array} CH_2$ . Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 130°; unlöslich in Alkalien; reduziert FEHLINGSche Lösung erst nach langem Kochen teilweise (LIEBERMANN, HARTMANN, B. 25, 2129).

**2-Phenyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 484)  $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \end{array} CH \cdot C_6H_5$ . Fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: 137—138° (v. MILLER, ROHDE, B. 25, 2097).

**Dypnon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 485)  $C_{22}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Farblose Krystalle. F: 176° (DELACRE, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 20, 469).

**$\alpha$ -Benzal-propiofenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 490)  $C_{22}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 115°, schmilzt bei 127—128° (ABELL, Soc. 79, 935); F: 131° (KÖHLER, Am. 31, 656).

**$\omega$ -[3-Nitro-4-methyl-benzal]-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 490)  $C_{22}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . Ziegelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 119°; leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther, fast unlöslich in Ligroin (HANZLÍK, BIANCHI, B. 32, 2285).

**$\alpha$ -Benzyl- $\alpha'$ -benzal-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 492)  $C_{23}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln. F: 116° (HARRIES, GOLLNITZ, A. 330, 234).

**Phenyl-benzoyl-acetylen-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C : C \cdot C_6H_5$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Phenyl-benzoyl-acetylen (Bd. VII, S. 498) und Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur (WATSON, Soc. 85, 1326). — Hellgelbe Plättchen (aus Methylalkohol). F: 150°.

**Phenylhydrazon des 7-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-ons** (vgl. Bd. VII, S. 499)  $C_{21}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \end{array} C \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 135—136°; löslich in Benzol und Alkohol; zersetzt sich an feuchter Luft (BAKUNIN, PARLATI, G. 36 II, 280).

**Cinnamalacetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 499)  $C_{23}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 156—158° (nach vorherigem Erweichen); sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Äther, Benzol, schwer in Methylalkohol und Petroläther (AUWERS, VOSS, B. 42, 4427). — Liefert beim Kochen mit Eisessig eine bei 123—124° schmelzende isomere Verbindung  $C_{23}H_{20}N_2$  (STRAUS, B. 51 [1919], 1462, 1475; vgl. SORGE, B. 35, 1066).

**Dibenzalacetone-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 500)  $C_{23}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH : CH \cdot C_6H_5)_2$ . Die von MINUNNI, G. 29 II, 397 und von RUHEMANN, WATSON, Soc. 85, 1179 als Dibenzalacetone-phenylhydrazon aufgefaßte Verbindung ist von STRAUS, B. 51 [1918], 1457 Anm. 4, 1468 als 1.5-Diphenyl-3-styryl-pyrazolin (Syst. No. 3488) erkannt worden.

**5.5'-Dichlor-2.2'-dinitro-dibenzalacetone-phenylhydrazon**  $C_{23}H_{16}O_4N_4Cl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH : CH \cdot C_6H_4Cl \cdot NO_2)_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen 5.5'-Dichlor-2.2'-dinitro-dibenzalacetone (Bd. VII, S. 507) und Phenylhydrazin in heißer essigsaurer Lösung (EICHENGRÜN, EINHORN, A. 262, 144). — Karmoisinrote Nadelchen (aus Eisessig). F: 194—195° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht löslich in heißem Eisessig, Essigester und Chloroform.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478

**Phenylhydrazon des 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-ons-(4)** (vgl. Bd. VII, S. 507)  
 $C_{23}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{l} H_2C \cdot C(C_6H_5) \\ CH_2 \end{array} > C \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 170—180° (Zers.); schwer löslich in Alkohol (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 423).

**Phenylhydrazon des 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-ons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 507)  
 $C_{24}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{l} CH = C(C_6H_5) \\ CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \end{array} > CH_2$ . Dunkelgelbe Nadeln. F: 181° (KNOEVE-NAGEL, ERLER, *B.* 36, 2134).

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-ons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 508)  $C_{24}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{l} CH_2 - C \cdot C_6H_5 \\ CH(CH_3) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ . Gelbe Prismen (aus warmem Alkohol). F: 145—152° (Zers.). Zersetzt sich bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol (JAPP, MELDRUM, *Soc.* 79, 1033).

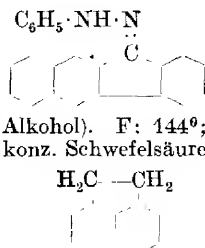
**Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 510)  $C_{23}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$ . Gelbliche, an der Luft sich rötende Masse (aus siedendem Alkohol). F: 189°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von siedendem Alkohol; wird durch konz. Schwefelsäure grün gefärbt (CAILLE, *Bl.* [4] 3, 918).

**Phenyl- $\beta$ -naphthyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 511)  $C_{23}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$ . Schwach gelbliche Blättchen (aus siedendem Alkohol), die sich an Luft und Licht rötlich färben; F: 123°; unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; wird durch konz. Schwefelsäure grün gefärbt (PERRIER, CAILLE, *Bl.* [4] 3, 738).

**Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 510)  $C_{23}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$ . Gelbliche, an der Luft sich rötende Masse (aus siedendem Alkohol). F: 189°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von siedendem Alkohol; wird durch konz. Schwefelsäure grün gefärbt (CAILLE, *Bl.* [4] 3, 918).

**4-Phenyl-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 521)  $C_{25}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144°; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte grün, in der Hitze gelb (KOLLER, *M.* 12, 508).

**5-Benzoyl-acenaphthen-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 521)  $C_{25}H_{20}N_2$ , s. nebenstehende Formel. Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (GRAEBE, HAAS, *A.* 327, 96).



**$\omega,\omega$ -Diphenyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 522)  $C_{26}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5)_2$ . Sternförmig gruppierte Nadeln (aus Essigsäure). F: 156° (GARDEUR, *C.* 1897 II, 661).

**Di-cinnamalacetone-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 524)  $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH : CH : CH : C_6H_5)_2$ . Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 166°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigester (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2325; vgl. indessen STRAUS, *B.* 51 [1918], 1476).

**$\beta,\beta$ -Diphenyl-propiofenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 524)  $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ . Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (KÖHLER, *Am.* 31, 650).

**Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -oxo- $\beta,\delta$ -diphenyl- $\alpha$ -[2-nitro-phenyl]-butans** (vgl. Bd. VII, S. 526)  $C_{25}H_{24}O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Dunkelgelbe Prismen, die sich bei 142° zersetzen (SCHMETSCHKE, *M.* 27, 11).

**Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -oxo- $\beta,\delta$ -diphenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-butans** (vgl. Bd. VII, S. 526)  $C_{25}H_{24}O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Rotgelbe Prismen. F: 168°; schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol und Äther (SCHMETSCHKE, *M.* 27, 4).

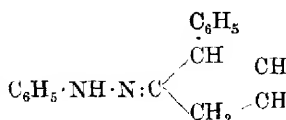
**2-Benzoyl-fluoren-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 530)  $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_{15}H_9$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 156°; ziemlich leicht löslich in Alkohol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefbrauner Farbe in der Kälte; Zusatz einer Spur Eisenchlorid färbt die Lösung tief smaragdgrün (FORTNER, *M.* 23, 924).

**Benzaldesoxybenzoin-phenylhydrazon**  $C_{27}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen der alkoh. Lösung von Benzaldesoxybenzoin (Bd. VII, S. 531) mit Phenylhydrazin (KNOXENAGEL, WEISSGERBER, *B.* **26**, 443). Entsteht auch bei 12-stdg. Kochen der alkoh. Lösung von Iso-benzaldesoxybenzoin (Bd. VII, S. 532) mit Phenylhydrazin (STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3902). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 163—164° (K., W.; St., N.). Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol, heißem Eisessig; die Lösungen fluorescieren himmelblau (K., W.).

**ms-[2-Chlor-benzal]-desoxybenzoin-phenylhydrazon**  $C_{27}H_{21}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Aus der  $\alpha$ -Form des ms-[2-Chlor-benzal]-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 532) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3970). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 131°. Die Lösung in viel Alkohol fluoresciert blaugrün.

**ms-[4-Methyl-benzal]-desoxybenzoin-phenylhydrazon**  $C_{28}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch 10-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung der  $\alpha$ - oder der  $\beta$ -Form des ms-[4-Methyl-benzal]-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 534) mit Phenylhydrazin (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3967). — Gelbliche Nadeln. *F.*: 187°. Die alkoh. Lösung fluoresciert bläulich.

**Phenylhydrazon des 1-Phenyl-2,3-diphenylencyclopentanons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 540)  $C_{29}H_{22}N_2$ , s. nebenstehende Formel. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol + Benzol). *F.*: 220—222° (Zers.) (LANG, *M.* **26**, 208).



**Phenylhydrazon des Oxo-di-acenaphthenylidens**  $C_{64}H_{40}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv C \equiv C \cdot CH_2$  (vgl. Bd. VII, S. 547)  $C_{30}H_{20}N_2$ , s. nebenstehende Formel. Braunes Pulver (GRAEBE, JEQUIER, *A.* **290**, 203).

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Dioxo-Verbindungen.*

**Phenylhydrazon der Acetaldehyddisulfonsäure**  $C_8H_{10}O_6N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(SO_3H)_2$ . Nur in Form von Salzen erhalten.  $K_2C_8H_8O_6N_2S_2 + 3 H_2O$ . *B.* Man fügt 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin zu einer fast gesättigten warmen Lösung von acetaldehyddisulfonsaurem Kalium (Bd. I, S. 761) (DELEPINE, *Bl.* [3] **27**, 9). Farblose Prismen. Verliert bei 145—150° 2  $H_2O$ . —  $BaC_8H_8O_6N_2S_2 + 3 H_2O$ . *B.* Analog dem Kaliumsalz (SCHROETER, *A.* **303**, 126). Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°.

**Glyoxal-bis-phenylhydrazon, Glyoxal-phenylosazon**, häufig schlechthin **Glyoxalosazon** genannt,  $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man vermischt eine 70° warme Lösung von 25 g Phenylhydrazin in 600 cem 60%iger Essigsäure mit einem Gemisch aus 12 g 40%iger Formaldehydlösung und 600 cem 60%iger Essigsäure und läßt mehrere Stunden stehen (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2460; vgl. v. P., *B.* **31**, 2123). Beim Kochen von Phenylhydrazin mit  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (Bd. I, S. 337) und Benzol (ALVISI, *G.* **23** I, 530, 532). Durch mehrstündiges Erhitzen von Chloracetal (Bd. I, S. 611) mit 3 Tln. Phenylhydrazin auf 130° (E. FISCHER, *B.* **26**, 97 Anm.). Aus Glykolaldehyd (Bd. I, S. 817) und essigsaurer Phenylhydrazinlösung in gelinder Wärme (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* **25**, 2553). Aus salzsaurem Aminoacetaldehyd (Bd. IV, S. 307) mit Phenylhydrazin und Natriumacetat bei 50° (E. Fr., *B.* **26**, 95). Beim Zusammenbringen von Glyoxal (Bd. I, S. 759) mit einer schwach essigsäuren Lösung von Phenylhydrazin in gelinder Wärme (E. Fr., *B.* **17**, 575; PICKEL, *A.* **232**, 231). Beim Erwärmen von Glyoxal-bis-[4-dimethylamino-anil] (Bd. XIII, S. 87) mit Phenylhydrazin (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 294). Beim Erwärmen von N,N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) mit Phenylhydrazin (v. Pe., *B.* **30**, 2877). Aus Phenylhydrazin und N,N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-glyoxaldiisoxim beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Essigsäure (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **31**, 299). Beim Kochen von N,N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glyoxaldiisoxim mit Phenylhydrazin und Alkohol (v. Pe., SCHM., *B.* **31**, 294). Beim Erwärmen von  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo-äthylen (Syst. No. 2092) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **38**, 2989; vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742). Bei 1-tägigem Stehen von mit Sodalösung neutralisierter  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-milchsäure (Bd. III, S. 286) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (PINNER, *B.* **17**, 2001). — Gelbe Tafeln (aus Äther). Monoklin (RINNE, *B.* **26**, 96 Anm.). *F.*: 178—179° (DIE., Pl.), 179° (korr.) (E. Fr., *B.* **26**, 96 Anm.), 179—180° (v. Pe., *B.* **30**, 2877). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser (PICKEL); fast unlöslich in Alkalien und in stark verdünnten Säuren (E. Fr., *B.* **17**, 575). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 189,3 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* **142**, 581). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, *Gazdar, Soc.* **91**, 1574; vgl. STORBE, NOWAK, *B.* **48** [1913], 2900. Geht durch Oxydation in  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo-äthylen (Syst. No. 2092) über (v. PE., *B.* **21**, 2756; vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742). —  $C_{14}H_{14}N_4 + HCl$ . Rotgelbe Kryställchen. F: 155–156°; wird durch Wasser gespalten (PICKEL).

**Phenylhydrazono - chloracetaldehyd, „a - Chlorglyoxalphenylhydrazon“**  
 $C_6H_5ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CHO$  s. S. 338.

Phenylhydrazono - chloroacetaldehyd - phenylhydrazon, Chlorglyoxalosazon  
 $C_{14}H_{13}N_4Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  s. S. 338.

**Phenylhydrazono-nitroacetaldoxim**  $C_8H_8O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : N \cdot OH$  s. 338.

**Glyoxal-bis-methylphenylhydrazon**, **Glyoxalmethylphenylosazon**  $C_{16}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH : CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin (S. 117) in verd. Essigsäure mit wäBr. Glyoxallösung (KOHLEAUSCH, *A.* 253, 17). Beim Erwärmen von  $N,N'$ -Diphenyl-glyoxaldioxim (Syst. No. 4620) mit  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin (v. PECHMANN, *B.* 30, 2878). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 217—218° (K.); F: 221—222° (v. P.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1574.

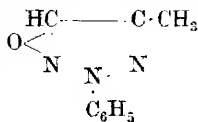
**Glyoxal-bis-äthylphenylhydrazon, Glyoxaläthylphenylsazon**  $C_{18}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C : CH : N : N \cdot C(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Eintragen von Glyoxalnatridiumdisulfid (Bd. I, S. 761) in eine schwach saure Lösung von  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (S. 119) (ELBERS, *A.* **227**, 356). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei  $148^\circ$  und schmilzt bei  $149,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Essigester, schwerer in Äther und kaltem Alkohol.

**Glyoxal-bis-diphenylhydrazon, Glyoxal-diphenylosazon**  $C_{26}H_{22}N_4 = (C_6H_5)_2N:N:CH:CH:N:N(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Glykolaldehyd (Bd. I, S. 817) und *N,N*-Diphenyl-hydrazin (WOHL, NEUBERG, *B.* **33**, 3107). — Hellgelbe Nadeln (aus Pyridin oder sehr viel Alkohol). *F*: 207°. In warmem Eisessig mit smaragdgrüner, in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe löslich.

**1.1-Bis-phenylhydrazino-propan-disulfonsäure-(2.2)**  $C_{15}H_{20}O_6N_4S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2)CH \cdot C(SO_3H)_2 \cdot CH_3$ . Nur in Form des Bariumsalzes erhalten. —  $BaC_{15}H_{18}O_6N_4S_2 + 2H_2O$ . *B.* Aus dem Bariumsalz der  $\alpha$ -Oxo-propan- $\beta,\beta$ -disulfonsäure (Bd. I, S. 763) und Phenylhydrazin (DELÉPINE, *C. r.* **133**, 877; *Bl.* [3] **27**, 11). Gelblichweiß.

**Acetonyliden-phenylhydrazin, 1-Phenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon**  $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Benzolazoacetessigsäure (Syst. No. 2049) auf 170–180° oder besser durch Erwärmen ihres Äthylesters mit einer Lösung von Natron in verd. Alkohol (v. RICHTER, MÜNZER, *B.* 17, 1928; vgl. JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 198). Durch Versetzen einer frisch bereiteten Lösung von Ätessigsäure mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat (J., K., *A.* 247, 217). — Gelbe Prismen und Nadeln (aus Alkohol). *F.* 148–149° (v. R., MÜ.), 149–150° (J., K.). Schwer löslich in heißem Wasser und Natronlauge, sehr leicht in warmem Alkohol (v. R., MÜ.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, *GAZDAR, Soc.* 91, 1575; vgl. STOBBE, NOWAK, *B.* 46 [1913], 2900. — Gibt mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung Methylglyoxal-phenylosazon (*S.* 156) (J., K.). Liefert bei Behandlung mit Chloressigsäure-äthylester und alkoh. Natriumäthylatlösung den Ester der [ $\beta$ -Acetonyliden- $\alpha$ -phenylhydrazino]-essigsäure (*S.* 318) (J., K.).

1-Oxim-2-phenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -oxim-ms-phenylhydrazon, Isonitrosoaceton-phenylhydrazon  $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : N \cdot OH$ . B. Durch Zusammenbringen von Isonitrosoaceton (Bd. I, S. 763) mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (v. PRECHMANN, B. 21, 2755; v. P., WEHSARG, B. 21, 2996). — Fichtenholzfarbige Prismen und Nadeln (aus Alkohol). F: 134°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb; sie wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt (v. P., W.). — Liefert bei der Einw. von  $HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot CH_3 \\ N \cdot N \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$  gelbem Quecksilberoxyd die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4671) (PONZIO, G. 29 I, 283). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit konz. Salzsäure entsteht Methylglyoxal-phenylosazon (S. 156) (v. P., W.).



**Methyläther**  $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : N \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Methyläther des Isonitrosoacetons (Bd. I, S. 764) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (CHARRIER, G. 37 II, 147). — Gelbe Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F: 104°.

**Acetat**  $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man trägt 1 Tl. Isonitrosoacetone-phenylhydrazon (S. 155) auf einmal in 3 Tle. auf 50° erwärmtes Essigsäureanhydrid ein und kühlt ab, sobald das Acetylderivat sich auszuschcheiden beginnt, so daß die Temperatur nicht über 70—80° steigt; man gibt dann Wasser hinzu und saugt ab (JONAS, v. PECHMANN, A. 262, 278). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, Aceton und in siedendem Alkohol, weniger in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Geht beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid, besser beim Kochen mit Sodalösung in 2-Phenyl-4-methyl-1,2,3-triazol (Syst. No. 3798) über, im letzten Falle entstehen daneben Isonitrosoacetone-phenylhydrazon und Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338).

**Bis-phenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-propan, Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon, Methylglyoxal-phenylosazon**  $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Chloracetone (Bd. I, S. 653) oder aus Bromacetone bei Behandlung mit Phenylhydrazin und Natronlauge in Alkohol (NEF, A. 335, 256). Aus salzsaurem Aminoacetone (Bd. IV, S. 314) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat und verd. Essigsäure bei ca. 50° (GABRIEL, PINKUS, B. 26, 2203). Aus Acetol (Bd. I, S. 821) in wäbr. Lösung mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure (NEF, A. 335, 255). Durch Erhitzen von Acetoloxim (Bd. I, S. 823) in wäbr. Lösung mit 3 Tln. Phenylhydrazin und Essigsäure im Wasserbade (PILOTY, RUFF, B. 30, 2059). Aus Acetol-phenylhydrazon (S. 185) beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in verd. Alkohol (LAUBMANN, A. 243, 248). Durch Behandeln von Milchsäurealdehyd (Bd. I, S. 819) mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure, Entfernen des ausgeschiedenen Milchsäurealdehyd-phenylhydrazons (S. 185) und Erwärmen der Mutterlauge (WOHL, LANGE, MYLO, B. 41, 3611). Beim gelinden Erwärmen einer wäbr. Lösung von Methylglyoxal (Bd. I, S. 762) mit essigsaurem Phenylhydrazin (v. PECHMANN, B. 20, 2543). Aus Methylglyoxaldiäthylacetal (Bd. I, S. 762) und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (WOHL, LANGE, B. 41, 3619). Beim Erwärmen von Isonitrosoacetone (Bd. I, S. 763) mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (v. PE., B. 20, 2543). Aus Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon (S. 155) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 207). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Isonitrosoacetone-phenylhydrazon (S. 155) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. PECHMANN, WEHSARG, B. 21, 2996). Beim Erhitzen des Methylglyoxal-bis-benzoylhydrazons (Bd. IX, S. 322) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (PINKUS, B. 31, 35). Entsteht auch bei 1-stdg. Erhitzen von Glykose mit Natronlauge und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (PINKUS, B. 31, 36; vgl. NEF, A. 335, 254). Aus  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo- $\alpha$ -propylen (Syst. No. 2092) und Phenylhydrazin (DIECKMANN, PLATZ, B. 38, 2990; vgl. STOLLÉ, B. 59 [1926], 1742). — *Darstellung.* Man versetzt 13 Tle. Acetessigester durch 48 Tle. Natronlauge (1:5) und 250 Tle. Wasser, gibt 7 Tle. Natriumnitrit hinzu und versetzt mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion; dann macht man alkalisch, säuert mit Essigsäure an und vermischt mit 10,8 Tln. Phenylhydrazin, gelöst in 30 Tln. 50%iger Essigsäure; das entstandene Isonitrosoacetone-phenylhydrazon saugt man ab, wäscht es, trocknet auf dem Wasserbad, löst es dann in möglichst wenig kochendem Alkohol und erhitzt 1 Stunde lang mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin, gelöst in der dreifachen Menge 50%iger Essigsäure, auf dem Wasserbade; dann versetzt man mit Wasser bis zu starker Trübung und erwärmt noch einige Zeit (v. PECHMANN, B. 21, 2755). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154° (NEF), 148° (PINKUS), 147—148° (DIE., PL.), 145° (v. PE., B. 20, 2543). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe, die bald in Schieferblau und nach längerem Stehen in Violett umschlägt (JAPP, KL.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, Soc. 91, 1575; vgl. STOBBE, NOWAK, B. 46 [1913], 2900. — Wird durch Oxydationsmittel wie Kaliumdichromat in verd. essigsaurer Lösung in  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo- $\alpha$ -propylen (Syst. No. 2092) übergeführt (v. PE., B. 21, 2756; vgl. STOLLÉ, B. 59 [1926], 1742). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. F: 197° (v. PE., WE.).

„ $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methyl-glyoxal- $\alpha$ -phenylhydrazon“  $C_9H_9ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO \cdot CH_3$  s. S. 342.

„ $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methyl-glyoxal-osazon“  $C_{15}H_{15}N_4Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  s. S. 342.

**Acetonyliden-methylphenylhydrazin, 1-Methylphenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -methylphenylhydrazon**  $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) : N : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man tröpfelt eine Lösung von 4 At.-Gew. Natrium in Methylalkohol in eine kochende Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon (S. 155) und 4 Mol.-Gew. Methyljodid in Methylalkohol (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 201; Soc. 53, 527). — Farblose Nadeln (aus Petroläther oder Methyl-

alkohol). F: 64°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Petroläther; löslich in konz. Salzsäure, wird aus der Lösung aber durch Wasser gefällt (J., K.). Absorptionsspektrum: BAILY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1575.

**1-Oxim-2-methylphenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -methylphenylhydrazono-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -oxim-ms-methylphenylhydrazon, Isocitrosoaceton-methylphenylhydrazon**  $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : N \cdot OH$ . B. Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Isonitrosoaceton mit einer Lösung von schwefelsaurem  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und Natriumacetat (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3003). — Orange gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 118°. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid violett.

**2-Phenylhydrazon-1-methylphenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\beta$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propan, Methylglyoxal-ms-phenylhydrazon- $\omega$ -methylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5 ) \cdot CH_3$ . B. Aus Methylglyoxal- $\omega$ -methylphenylhydrazon (S. 156) und Phenylhydrazin beim Erhitzen in alkoh. Lösung (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 202; *Soc.* 53, 527). — Schwach gelbe Nadeln. F: 151—152°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

**1-Phenylhydrazon-2-methylphenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\alpha$ -Phenylhydrazono- $\beta$ -methylphenylhydrazono-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon-ms-methylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 ) \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 2 Tln. Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon (S. 156) mit 2 Tln. schwefelsaurem  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und 5 Tln. Natriumacetat in alkoh.-wäßr. Lösung (AUDEN, Dissertation [Tübingen 1897], S. 24). — Gelbe Nadeln. F: 119—120° (AU., Diss.; *Chem. N.* 80, 302). Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, Ligroin und Äther (AU., Diss.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure tiefrot (AU., Diss.; *Chem. N.* 80, 302).

**Acetyliden-äthylphenylhydrazin, 1-Äthylphenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -äthylphenylhydrazono-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -äthylphenylhydrazon**  $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Analog der des Methylglyoxal- $\omega$ -methyl-phenylhydrazons (S. 156) (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 202; *Soc.* 53, 528). — Prismen (aus Petroläther). F: 55°.

**Nitromalondialdehyd-mono-phenylhydrazon**  $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(NO_2) \cdot CHO$ . B. Aus der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds (Bd. I, S. 766) in wäßr. Lösung beim Versetzen mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin (HILL, TORREY, *Am.* 22, 101). — Gelbe Nadeln. Schmilzt gegen 101°, erstarrt dann unter Bildung von 1-Phenyl-4-nitro-pyrazol (Syst. No. 3463), das bei 125° schmilzt. Wenig löslich in Wasser, noch schwerer in kaltem Äther und Alkohol. — Geht bei längerem Stehen oder beim Erhitzen für sich oder in Lösungen in 1-Phenyl-4-nitro-pyrazol über.

**Nitromalondialdehyd-bis-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{15}O_3N_5 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH]_2 \cdot CH \cdot NO_2$ . B. Aus Natriumnitromalondialdehyd und einer alkoh. Phenylhydrazinlösung; zur Abscheidung leitet man Kohlendioxyd in die Lösung (H., T., *Am.* 22, 102). — Orangeroter, dunkelrot werdender Niederschlag. F: 98° (Zers.). Schwer löslich, außer in Aceton. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht 1-Phenyl-4-nitro-pyrazol. —  $NaC_{15}H_{14}O_2N_5$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, besser in heißem Wasser. —  $Pb(C_{15}H_{14}O_2N_5)_2$ . Gelbbraun. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

**$\alpha,\gamma$ -Dinitro- $\alpha,\gamma$ -bis-phenylhydrazono-propan**  $C_{15}H_{14}O_4N_6 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2)]_2 \cdot CH_2$  s. S. 272.

**Bis-phenylhydrazon des Butanon-(2)-als-(1),  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-butan, Äthylglyoxal-bis-phenylhydrazon, Äthylglyoxal-phenylosazon**  $C_{16}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5 ) \cdot C_2H_5$ . B. Bei einstündigem Erhitzen von Propionylcarbinol (Bd. I, S. 826) mit der 4—5-fachen Menge Phenylhydrazin auf etwa 100° (WOLFF, *A.* 288, 20). Durch 8-stdg. Erwärmen von salzsaurem Aminomethyl-äthyl-keton (Bd. IV, S. 319) in Wasser mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat und verd. Essigsäure auf ca. 50° (KOLSHORN, *B.* 37, 2476). — Gelbe Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 116° (W.), 115—116° (K.). Leicht löslich in Äther und Chloroform (W.).

**Succindialdehyd-bis-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Succindialdehyd (Bd. I, S. 767) mit essigsäurem Phenylhydrazin in wäßriger oder alkoholischer Lösung (HARRIES, *B.* 34, 1497). Aus Succindialdoxim (Bd. I, S. 769) und freiem Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 210° (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 1974). Man versetzt eine Lösung von 1 Tln. Succindialdoxim in 50 Tln. heißem Wasser mit 5 Tln. Phenylhydrazin, gelöst in verd. Essigsäure, und erwärmt bis zur beginnenden Gelbfärbung (C., Z., *B.* 23, 1784). — Fast weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 124—125°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; wird aus der Benzollösung durch Petrol-



**Diacetyl-oximacetat-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Diacetyl-oxim-phenylhydrazon (S. 158) mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf höchstens 70–80° (BALTZER, v. PECHMANN, A. 262, 303). — Blättchen (aus Alkohol). F: 171°. — Geht bei 4-tägigem Kochen mit der gleichen Menge krystallisierter Soda und der 15-fachen Menge Wasser in 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3798) über.

**Diacetyl-bis-phenylhydrazon, Diacetyl-phenylosazon**, häufig schlechthin **Diacytylosazon** genannt  $C_{16}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Man löst 5 g Acetaldehyd (Bd. I, S. 594) und 25 g Phenylhydrazin oder 15 g Acetaldehyd-phenylhydrazon (S. 127) und 12 g Phenylhydrazin bei ca. 80° in 150 ccm 60%iger Essigsäure und läßt 3 Tage stehen (v. PECHMANN, B. 31, 2124). Entsteht auch in kleiner Menge durch längeres Kochen von Acetaldehyd-phenylhydrazon für sich (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 223). Beim Kochen von Acetaldehyd-phenylhydrazon in Chloroformlösung mit Quecksilberoxyd (v. PE., B. 31, 2124). Beim Versetzen einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Diacetyl mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (FITTIG, DAMLER, KELLER, A. 249, 203). Aus Diacetyl und salzsaurem Phenylhydrazin (PETRENKO-KRITSCHENKO, JELTSCHANINOW, ZH. 33, 374; B. 34, 1699) oder überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin (v. PECHMANN, B. 21, 1413) bei einstündigem Erwärmen in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade. Durch 36-stdg. Erhitzen von 2 g trimolekularem Diacetyl (Bd. I, S. 771) in wenig Alkohol mit 4 g Phenylhydrazin in 10 ccm 50%iger Essigsäure im Druckrohr auf 100° (DIELS, JOST, B. 35, 3295). Beim Eingießen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in eine heiße alkoholische Lösung des Diacetyl-mono-phenylhydrazons (S. 158) (JAPP, KL., A. 247, 219). Aus Diacetyl-oxim-phenylhydrazon (S. 158) und Phenylhydrazin beim Erhitzen in wäßrig-alkoholischer Essigsäure auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, B. 21, 2754). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) im Ölbad auf 180–190° (JAPP, KL., A. 247, 222). Aus salzsaurem 3-Amino-butanon-(2) (Bd. IV, S. 319), Phenylhydrazin und Natriumacetat in verd. Essigsäure bei 50° (KÜNNE, B. 28, 2038). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 245° (v. PE., B. 21, 2754), 243° (ZERS.) (DIELS, JOST), 242° (v. PE., B. 21, 1413), 239° (PE.-KR., JEL.), 239° (ZERS.) (FL., DAL., KE.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Chloroform, etwas leichter in Aceton und siedendem Benzol (FL., DA., KE.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun; sie wird bald weinrot, in dünnen Schichten grün (JAPP, KL.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, Soc. 91, 1575. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2219 Cal. (LANDRIEU, C. r. 142, 581). — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Essigsäure wird  $\beta$ - $\gamma$ -Bis-benzolazo- $\beta$ -butylen  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) gebildet (v. PE., B. 21, 2754; vgl. STOLLÉ, B. 59 [1926], 1742).

**Diacetyl-phenylhydrazon-semicarbazon**  $C_{11}H_{15}ON_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diacetyl-mono-phenylhydrazon (S. 158) und salzsaurem Semicarbazid bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Alkohol (POSNER, B. 34, 3977). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 229–230°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

**Diacetyl-oxim-methylphenylhydrazon**  $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diacetylmonoxim (Bd. I, S. 772) und essigsäurem  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (BALTZER, v. PECHMANN, A. 262, 305). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105,5°. — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3798).

**2-Phenylhydrazon des Pentandions-(2.3),  $\gamma$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-pentan**  $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimol. kularen Mengen Pentandion-(2.3) (Acetylpropionyl, Bd. I, S. 776) und Phenylhydrazinacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (v. PECHMANN, B. 21, 1414). — Gelbliche prismatische Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 102–103° (OTTE, v. P., B. 22, 2117).

**3-Phenylhydrazon des Pentandions-(2.3),  $\beta$ -Oxo- $\gamma$ -phenylhydrazono-pentan**  $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man löst  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 691) durch Schütteln mit wäßr. Kalilauge, versetzt durch 48-stdg. Stehenlassen der Lösung, säuert mit Salzsäure an und versetzt mit der äquimolekularen Menge Benzoldiazoniumchlorid und überschüssigem Natriumacetat (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 220). Aus Äthyl-acetylacetone (Bd. I, S. 794), Benzoldiazoniumchlorid und überschüssigem Natriumacetat (FAVREL, C. r. 132, 42). — Nadeln, Prismen oder Tafeln (aus Benzol). F: 116–117° (J., KL.).

**3-Oxim-2-phenylhydrazon des Pentandions-(2.3),  $\gamma$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-pentan, Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-propyl]-keton-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man vereinigt Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-propyl]



keton (Bd. I, S. 776) in verd. Alkohol mit der äquimolekularen Menge von essigsäurem Phenylhydrazin (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2118). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 131,5°. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und rauchender Salzsäure das 2-Phenylhydrazon des Pentandions-(2,3) (S. 159).

**2-Oxim-3-phenylhydrazon des Pentandions-(2,3),  $\beta$ -Oximino- $\gamma$ -phenylhydrazono-pentan, Äthyl-[ $\alpha$ -isonitroso-äthyl]-keton-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Äthyl-[ $\alpha$ -isonitroso-äthyl]-keton (Bd. I, S. 776) und essigsäurem Phenylhydrazin (O., v. P., *B.* 22, 2119). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 128°.

**3-Oximacetat-2-phenylhydrazon des Pentandions-(2,3),  $\gamma$ -Acetyloximino- $\beta$ -phenylhydrazono-pentan**  $C_{13}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-propyl]-keton-phenylhydrazon (S. 159) durch Acetylierung (BALTZER, v. PECHMANN, *A.* 262, 312). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. — Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3798).

**Bis-phenylhydrazon des Pentandions-(2,3),  $\beta, \gamma$ -Bis-phenylhydrazono-pentan, Acetylpropionyl-bis-phenylhydrazon, Acetylpropionyl-phenylosazon**  $C_{17}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von Pentandion-(2,3) (Acetylpropionyl, Bd. I, S. 776) mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin in Wasser auf dem Wasserbad (v. PECHMANN, *B.* 21, 1414). Aus Äthyl-[ $\alpha$ -isonitroso-äthyl]-keton (Bd. I, S. 776) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). Aus 1 Mol.-Gew. Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-propyl]-keton (Bd. I, S. 776) (vgl. KALISCHER, *B.* 28, 1515) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). Beim Behandeln des 3-Phenylhydrazons des Pentandions-(2,3) in Alkohol mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 221). Aus Pentanol-(3)-on-(2) (Methyläthylketol, Bd. I, S. 830) und überschüssigem Phenylhydrazin (v. P., DAHL, *B.* 23, 2426). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 166—167° (v. P., D.).

**2-Phenylhydrazon-3-semicarbazon des Pentandions-(2,3),  $\beta$ -Phenylhydrazono- $\gamma$ -semicarbazono-pentan**  $C_{12}H_{17}ON_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Phenylhydrazon des Pentandions-(2,3) in Alkohol und 1 Mol.-Gew. Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (POSNER, *B.* 34, 3978). — Gelblichrote Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200°.

**Acetylaceton-mono-methylphenylhydrazon**  $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man erwärmt Acetylaceton (Bd. I, S. 777) mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin einige Stunden auf dem Wasserbad (KOHLENSCH, *A.* 253, 22). — Öl. Siedet im Vakuum unzersetzt, bei Atmosphärendruck unter Entwicklung von Ammoniak.

**Bis-phenylhydrazon des 2-Methyl-butanon-(3)-als-(4),  $\gamma, \delta$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-butan, Isobutyrylformaldehyd-bis-phenylhydrazon, Isobutyrylformaldehyd-phenylosazon**  $C_{17}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Isobutyrylformaldehyd (Bd. I, S. 787) in Alkohol auf Zusatz von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Eisessig (CONRAD, RUPPERT, *B.* 30, 862). Durch 5-stdg. Erwärmen von 1,2 g salzsaurem 4-Amino-2-methyl-butanon-(3) (Bd. IV, S. 321) mit 1,2 g Natriumacetat, 2,8 g Phenylhydrazin, 2,8 g Eisessig und 40 ccm Wasser auf 50° (CONRAD, HOCK, *B.* 32, 1202). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 115° (C., R.; C., H.).

**2-Phenylhydrazon des Hexandions-(2,3),  $\gamma$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-hexan**  $C_{14}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Hexandion-(2,3) (Acetylbutyryl, Bd. I, S. 787) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2119). Aus Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-butyl]-keton-phenylhydrazon (s. u.) durch Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure (O., v. P.). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 113—114°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroin.

**3-Oxim-2-phenylhydrazon des Hexandions-(2,3),  $\gamma$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-hexan, Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-butyl]-keton-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen der alkoh. Lösung von Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-butyl]-keton (Bd. I, S. 787) mit essigsäurem Phenylhydrazin (O., v. P., *B.* 22, 2120). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 130,5°.

**Bis-phenylhydrazon des Hexandions-(2,3),  $\beta, \gamma$ -Bis-phenylhydrazono-hexan, Acetylbutyryl-bis-phenylhydrazon, Acetylbutyryl-phenylosazon**  $C_{18}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Hexandion-(2,3) oder dem 2-Phenylhydrazon des Hexandions-(2,3) oder dem 3-Oxim-2-phenylhydrazon des Hexandions-(2,3) mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin (O., v. P., *B.* 22, 2121). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 136,5°.

**Acetonylaceton-bis-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen von Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) mit überschüssigem Phenylhydrazin oder beim Mischen von Acetonylaceton mit einer wäßr. Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin (PAAL, *B.* 18, 60). — Fast weiße Blätter (aus verd. Alkohol). *F.*: 120° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (P.). Die völlig reine Substanz verharzt beim Aufbewahren nicht (SMITH, MCCOY, *B.* 35, 2169). — Gibt in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig Anilin, 2,5-Diamino-hexan (Bd. IV, S. 269) und 2,5-Dimethyl-pyrrolidin (Syst. No. 3040) (TAFEL, *B.* 22, 1858). Zerfällt sehr leicht beim Behandeln mit verd. Säuren in Phenylhydrazin und 1-Anilino-2,5-dimethylpyrrol (Syst. No. 3048) (SMITH, GOODSELL, *A.* 289, 311 Anm. 4; SMITH, MCCOY, *B.* 35, 2169).

**Acetonylaceton-bis-methylphenylhydrazon**  $C_{20}H_{26}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei allmählichem Versetzen einer essigsauren Lösung von überschüssigem  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit Acetonylaceton, gelöst in Wasser (KOHLEAUSCH, *A.* 253, 23). — Farblose Krystallmasse. *F.*: 143–144°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

**Dipropionyl-bis-phenylhydrazon, Dipropionyl-phenylosazon**  $C_{18}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dipropionyl (Bd. I, S. 790) und Phenylhydrazin in Alkohol (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 196). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 160–161°. Wenig löslich in Alkohol.

**Bis-phenylhydrazon des 2-Methyl-pentandions-(3,4),  $\gamma,\delta$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-pentan, Acetylisobutyryl-bis-phenylhydrazon, Acetylisobutyryl-phenylosazon**  $C_{18}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2-Methyl-pentandion-(3,4) (Acetylisobutyryl, Bd. I, S. 790) und Phenylhydrazin (PAULY, LIECK, *B.* 33, 503). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 117°.

**3-Phenylhydrazon des Heptandions-(3,4),  $\delta$ -Oxo- $\gamma$ -phenylhydrazono-heptan**  $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Heptandion-(3,4) (Propionylbutyryl, Bd. I, S. 792) in alkoh. Lösung beim Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat auf dem Wasserbade (PONZIO, BORELLI, *G.* 32 I, 422). — Strohgelbe Prismen (aus wäßr. Alkohol). *F.*: 91,5°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Kälte, außer in Petroläther.

**3-Oxim-4-phenylhydrazon des Heptandions-(3,4),  $\gamma$ -Oximino- $\delta$ -phenylhydrazono-heptan, Propyl-[ $\alpha$ -isonitroso-propyl]-keton-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen äquimolekularer Mengen von Propyl-[ $\alpha$ -isonitroso-propyl]-keton (Bd. I, S. 793) mit Phenylhydrazinacetat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (P., B., *G.* 32 I, 424). — Fast weiße Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: 135°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

**Bis-phenylhydrazon des Heptandions-(3,4),  $\gamma,\delta$ -Bis-phenylhydrazono-heptan, Propionylbutyryl-bis-phenylhydrazon, Propionylbutyryl-phenylosazon**  $C_{13}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Heptandion-(3,4) (Bd. I, S. 792) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol am Rückflußkühler (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 194). Aus dem Dioxim (Bd. I, S. 793) oder aus dem 3-Phenylhydrazon (s. o.) des Heptandions-(3,4) beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin (PONZIO, BORELLI, *G.* 32 I, 422). — Gelbe Blättchen. *F.*: 108° (P., B.), 106° (F., P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Petroläther (F., P.).

**4-Phenylhydrazon des 2-Methyl-hexandions-(4,5),  $\epsilon$ -Oxo- $\delta$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-hexan**  $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Entsteht neben [ $\alpha$ -Isonitroso-äthyl]-isobutyl-keton (Bd. I, S. 793) und Phenylhydrazin beim Kochen einer alkoh. Lösung des [ $\alpha$ -Isonitroso-äthyl]-isobutyl-keton-phenylhydrazons (s. u.) mit rauchender Salzsäure (PONZIO, *G.* 27 I, 277). — Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 94°.

**5-Phenylhydrazon des 2-Methyl-hexandions-(4,5),  $\delta$ -Oxo- $\epsilon$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-hexan**  $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Methyl-hexandion-(4,5) (Acetylisovaleryl, Bd. I, S. 793) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2122). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 98°.

**5-Oxim-4-phenylhydrazon des 2-Methyl-hexandions-(4,5),  $\epsilon$ -Oximino- $\delta$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-hexan, [ $\alpha$ -Isonitroso-äthyl]-isobutyl-keton-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C : (N \cdot OH) \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung des [ $\alpha$ -Isonitroso-äthyl]-isobutyl-ketons (Bd. I, S. 793) mit Phenylhydrazin (PONZIO, *G.* 27 I, 277). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). *F.*: 127–128°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Beim Kochen der alkoh. Lösung mit rauchender Salzsäure entstehen Phenylhydrazin, [ $\alpha$ -Isonitroso-äthyl]-isobutyl-keton und das 4-Phenylhydrazon des 2-Methyl-hexandions-(4,5).

**4-Oxim-5-phenylhydrazon des 2-Methyl-hexandions-(4.5),  $\delta$ -Oximino- $\varepsilon$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-hexan,** Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-isoamyl]-keton-phenylhydrazon  $C_{13}H_{19}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-isoamyl]-keton (Bd. I, S. 793) und Phenylhydrazin (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2122). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 150—151°.

**Bis-phenylhydrazon des 2-Methyl-hexandions-(4.5),  $\delta, \varepsilon$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-hexan,** Acetylisovaleryl-bis-phenylhydrazon, Acetylisovaleryl-phenylsazon  $C_{19}H_{24}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Fast weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116,5° (O., v. P., *B.* 22, 2122).

**2-Phenylhydrazon des Octandions-(2.3),  $\gamma$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-octan**  $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-n-hexyl]-keton-phenylhydrazon (s. u.) durch Erwärmen mit Alkohol und rauchender Salzsäure (PONZIO, PRANDI, *G.* 28 II, 282). — Blättchen (aus Alkohol). F: 103—104°.

**3-Oxim-2-phenylhydrazon des Octandions-(2.3),  $\gamma$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-octan,** Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-n-hexyl]-keton-phenylhydrazon  $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-n-hexyl]-keton (Bd. I, S. 795) und Phenylhydrazin in Alkohol (Po., Pr., *G.* 28 II, 282). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°.

**Bis-phenylhydrazon des Octandions-(2.3),  $\beta, \gamma$ -Bis-phenylhydrazono-octan,** Acetyl-n-caproyl-bis-phenylhydrazon, Acetyl-n-caproyl-phenylsazon  $C_{20}H_{26}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Octandion-(2.3) (Acetylcaproyl, Bd. I, S. 795) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (PONZIO, PRANDI, *G.* 28 II, 283; vgl. FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 265). Aus 1 Mol.-Gew. 2-Phenylhydrazon des Octandions-(2.3) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (Po., Pr., *G.* 28 II, 283). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 117—118°.

**Bis-phenylhydrazon des Octandions-(3.4),  $\gamma, \delta$ -Bis-phenylhydrazono-octan,** Propionyl-n-valeryl-bis-phenylhydrazon, Propionyl-n-valeryl-phenylsazon  $C_{20}H_{26}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Man zerlegt das Dioxim des Octandions-(3.4) (Bd. I, S. 796) mit 20%iger Schwefelsäure und erhitzt das (nicht isolierte) Diketon mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 150° (FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 265). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 96—97°. Löslich in Benzol und Äther.

**Dibutyl-bis-phenylhydrazon, Dibutyl-phenylsazon**  $C_{20}H_{26}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dibutyl (Bd. I, S. 796) und überschüssigem Phenylhydrazin bei 150° (PONZIO, *G.* 31 I, 461; *J. pr.* [2] 63, 368). Durch Erwärmen von Butyrolin (Bd. I, S. 840) mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in 50%igem Alkohol auf dem Wasserbad (BASSE, KLINGER, *B.* 31, 1219). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138° (B., K.), 137° (Po.).

**6-Phenylhydrazon des 2-Methyl-heptandions-(3.6),  $\gamma$ -Oxo- $\zeta$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-heptan**  $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2-Methyl-heptandion-(3.6) ( $\omega, \omega$ -Dimethyl-acetonylaceton, Bd. I, S. 796) und essigsaurem Phenylhydrazin (POSNER, *B.* 34, 3985). — Braunrote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 55—57°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

**5-Phenylhydrazon des 2-Methyl-heptandions-(5.6),  $\zeta$ -Oxo- $\varepsilon$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-heptan**  $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen des 6-Oxim-5-phenylhydrazons des 2-Methyl-heptandions-(5.6) (s. u.) mit Alkohol und rauchender Salzsäure unter Rückfluß (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 276). — Fast weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93°.

**6-Phenylhydrazon des 2-Methyl-heptandions-(5.6),  $\varepsilon$ -Oxo- $\zeta$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-heptan**  $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2-Methyl-heptandion-(5.6) und Phenylhydrazin (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2123). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 99—100°; sehr leicht löslich.

**6-Oxim-5-phenylhydrazon des 2-Methyl-heptandions-(5.6),  $\zeta$ -Oximino- $\varepsilon$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-heptan,** [ $\alpha$ -Isonitroso-äthyl]-isoamyl-keton-phenylhydrazon  $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C(:N \cdot OH) \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen [ $\alpha$ -Isonitroso-äthyl]-isoamyl-keton (Bd. I, S. 797) und Phenylhydrazin in Alkohol (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 276). — Fast weiße Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 113° bis 114°.

**5-Oxim-6-phenylhydrazon des 2-Methyl-heptandions-(5.6),  $\varepsilon$ -Oximino- $\zeta$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-heptan,** Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-isoheptyl]-keton-phenylhydrazon  $C_{14}H_{21}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Methyl-[ $\alpha$ -isonitroso-isoheptyl]-keton (Bd. I, S. 797) und Phenylhydrazin (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2123). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 131,5°.

**Bis-phenylhydrazon des 2-Methyl-heptandions-(5.6),  $\varepsilon,\zeta$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-heptan, Acetyliscaproyl-bis-phenylhydrazon, Acetyliscaproyl-phenyllosazon**  $C_{26}H_{26}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Fast weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $114^\circ$  (ORTE, v. PECHMANN, B. 22, 2124).

**7-Oxim-6-phenylhydrazon des 2-Methyl-octandions-(6.7),  $\eta$ -Oximino- $\xi$ -phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-octan, [ $\alpha$ -Isonitroso-äthyl]-isohexyl-keton-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{23}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C : (N \cdot OH) \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen [ $\alpha$ -Isonitroso-äthyl]-isohexyl-keton (Bd. I, S. 799) und Phenylhydrazin in Alkohol (PONZIO, DE GASPARI, G. 28 II, 278). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $115^\circ$  bis  $116^\circ$ .

**Bis-phenylhydrazon des 2-Methyl-octandions-(6.7),  $\zeta,\eta$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-octan, Methylisohexyldiketon-bis-phenylhydrazon, Methylisohexyldiketon-phenyllosazon**  $C_{22}H_{28}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Man führt das Dioxim des 2-Methyl-octandions-(6.7) (Methylisohexyldiketons, Bd. I, S. 799) in das Diketon über und erhitzt dieses mit Phenylhydrazin auf  $130^\circ$  (FILETTI, PONZIO, G. 28 II, 268; P., DE GASPARI, G. 28 II, 278). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F:  $133$ — $134^\circ$ .

**Diisovaleryl-bis-phenylhydrazon, Diisovaleryl-phenyllosazon**  $C_{22}H_{30}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von Diisovaleryl (Bd. I, S. 800) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf  $150^\circ$  (PONZIO, G. 31 I, 463; J. pr. [2] 63, 369). Durch Kochen von Isovaleroin (Bd. I, S. 842) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (BASSE, KLINGER, B. 31, 1222). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), die am Licht nachdunkeln. F:  $163^\circ$  (B., K.),  $163$ — $164^\circ$  (P.).

**2-Phenylhydrazon des Undecandions-(2.3),  $\gamma$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-undecan**  $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . B. Bei mehrstündigem Kochen des 3-Oxim-2-phenylhydrazons des Undecandions-(2.3) (s. u.) in Alkohol mit rauchender Salzsäure (FILETTI, PONZIO, G. 24 II, 297). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $91$ — $92^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther.

**3-Oxim-2-phenylhydrazon des Undecandions-(2.3),  $\gamma$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-undecan, Methyl- $[\alpha$ -isonitroso-n-nonyl]-keton-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{27}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Methyl- $[\alpha$ -isonitroso-n-nonyl]-keton (Bd. I, S. 800), gelöst in Alkohol, und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (FILETTI, PONZIO, G. 24 II, 297). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F:  $91$ — $92^\circ$ . Sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

**Bis-phenylhydrazono-äthylen**  $C_{14}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo-äthylen  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH : CH : N : N \cdot C_6H_5$ , Syst. No. 2092.

**Bis-phenylhydrazon des Butendials,  $\alpha,\delta$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -butylen**  $C_{16}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konfiguration vgl. WOHL, MYLO, B. 45 [1912], 1754. — B. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf die wäßr. Lösung des Butendials (Bd. I, S. 802), wie sie durch Zersetzung des Monoacetats der Enolform des Nitrosuccindialdehyds (Bd. II, S. 157) mit  $80^\circ$  heißem Wasser erhalten wird, oder durch direkte Einw. von Phenylhydrazin auf das genannte Monoacetat in Methylalkohol (MARQUIS, C. r. 134, 906; A. ch. [8] 4, 237). — Goldgelbe Blättchen (aus siedendem Alkohol oder Benzol). F:  $236$ — $237^\circ$  (Zers.). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich zum Teil bereits bei längerem Kochen seiner Lösung. Läßt sich durch gelbes Quecksilberoxyd in 1.4-Bis-benzolazo-butadien-(1.3) (Syst. No. 2092) überführen (MA., A. ch. [8] 4, 238; STOLLÉ, B. 59 [1926], 1742; St., Privatmitteilung; MA., Privatmitteilung).

**Glutacondialdehyd-anil-phenylhydrazon bzw. Phenylhydrazon des 1-Anilino-pentadien-(1.3)-als-(5)**  $C_{17}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : CH : CH : NH \cdot C_6H_5$  bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus salzsaurem 1-Anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil (Bd. XII, S. 204) in Methylalkohol mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, WÜRCKER, A. 338, 141). — Gelbe Blättchen (aus Methylalkohol). F:  $135^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Wasser. Wird durch Säuren leicht zersetzt, ist gegen Alkali ziemlich beständig.

**Glutacondialdehyd-[4-chlor-anil]-phenylhydrazon bzw. Phenylhydrazon des 1-[4-Chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-als-(5)**  $C_{17}H_{15}N_3Cl = C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$  bzw.  $C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : CH : CH : NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 1-[4-Chlor-

anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) (Bd. XII, S. 610) und Phenylhydrazin in Eisessig (ZINCKE, SCHREYER, A. 353, 385). — Hellgelbe Blättchen. F: 119° (Zers.). Bräunt sich am Licht und in der Wärme.

**Glutacondialdehyd - [2.4-dinitro-anil]-phenylhydrazon** bzw. **Phenylhydrazon des 1-[2.4-Dinitro-anilino]-pentadien-(1.3)-als-(5)**  $C_{17}H_{15}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH : CH : CH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . B. Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) und Phenylhydrazin (ZINCKE, A. 330, 371; Z., HEUSER, MÖLLER, A. 333, 327). — Schwarze Nadeln (aus Aceton). F: 140° (Zers.) (Z.; Z., H., M.). Leicht löslich in heißem Aceton, weniger in kaltem Aceton, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Benzol; in Alkali mit brauner Farbe, bei Gegenwart von Aceton mit blauer Farbe löslich; wird durch konz. Salzsäure zersetzt (Z., H., M.).

**Mono-phenylhydrazon des Cyclopentandions - (1.2)**  $C_{11}H_{12}ON_2 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  B. Aus Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1), welche man aus ihrem Ester (Bd. X, S. 597) durch Verseifung mit 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur erhält, und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in kalter schwefelsaurer Lösung (DIECKMANN, A. 317, 63). — Rötlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 203°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Chloroform, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in ein intensives Indigoblau übergeht.

**Bis-phenylhydrazon des Cyclopentandions - (1.2)**  $C_{17}H_{18}N_4 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{C} : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  B. Durch Erwärmen von Cyclopentandion-(1.2) (Bd. VII, S. 552) mit essigsaurem Phenylhydrazin (DIECKMANN, B. 30, 1472). Aus dem Mono-phenylhydrazon (s. o.) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (D., A. 317, 64). — Gelbe Krystalle. F: 146°; beträchtlich leichter löslich in Alkohol als das Mono-phenylhydrazon (D., A. 317, 64). Die schmutzig braune, allmählich grün werdende Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung blauviolett (D., A. 317, 64).

**Bis-phenylhydrazon des 2.2-Dichlor-cyclopentandions - (1.3) (?)**  $C_{17}H_{16}N_4Cl_2 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{C} : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  (?). B. Aus 2.2-Dichlor-cyclopentandion-(1.3) (?) (Bd. VII, S. 553) und Phenylhydrazin (HANTZSCH, B. 22, 1260). — Nadeln mit 2H<sub>2</sub>O. Beginnt bei 84° unter Bräunung zu schmelzen.

**Mono-phenylhydrazon des Cyclohexandions - (1.3), Dihydroresorcin-mono-**

**phenylhydrazon**  $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ . B. Aus den wäßr. Lösungen äquimolekularer Mengen Dihydroresorcin (Bd. VII, S. 554) und Phenylhydrazin (MERLING, A. 278, 39). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176—177°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in verdünnter kalter Salzsäure und in warmer verdünnter Essigsäure. Wird von heißer Natronlauge weder gelöst noch verändert. Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Kochen.

**Bis-phenylhydrazon des Cyclohexandions - (1.4)**  $C_{18}H_{20}N_4 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Cyclohexandion-(1.4) (Bd. VII, S. 556) mit essigsaurem Phenylhydrazin; den zunächst ausfallenden weißen Niederschlag krystallisiert man aus Alkohol um, wobei er sich in gelbe Krystalle umwandelt (BAEYER, NOYES, B. 22, 2173). Entsteht auch beim Ansäuern einer mit Phenylhydrazin versetzten alkalischen Lösung von Succinylbernsteinsäure (Bd. X, S. 893) (B., N.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 150—151°. Wird von Natrium und Alkohol zu festem und zu flüssigem 1.4-Bis-phenylhydrazino-cyclohexan (Syst. No. 2076) reduziert. —  $C_{18}H_{20}N_4 + 2 HCl$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Bis-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexandions - (2.3)**  $C_{19}H_{22}N_4 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{C} : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \text{CH}_2$  B. Aus 1-Methyl-cyclohexandion-(2.3) (Bd. VII, S. 558) und essigsaurem Phenylhydrazin in der Wärme (HARRIES, B. 35, 1178). — Goldgelbe Nadeln. F: 152°.

**Mono-phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-cyclohexandions-(3.5), Dimethyldi-**

**hydroresorcin-mono-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{CH}_2$ . B. Aus Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) und Phenylhydrazin in Essigester (GITTEL,

**C. 1906 I, 34).** — Hellgelbes Pulver. Schmilzt bei 158° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Essigester, Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol. Ist hygroskopisch und färbt sich an der Luft fleischrot bis orangerot.

**Bis-phenylhydrazon des 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandions-(2.4)**  $C_{20}H_{24}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} > C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . **B.** Aus dem 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandion-(2.4) (Bd. VII, S. 563) und Phenylhydrazin in Eisessig (WEDEKIND, WEISSWANGE, *B.* 39, 1641). — Farblose Blätter (aus Alkohol). F: 207—208°. Löslich in Äther. Färbt sich an der Luft rot. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue Osazonreaktion.

**$\alpha,\delta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha,\gamma$ -butadien**  $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C : CH : CH : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu  **$\alpha,\delta$ -Bis-benzolazo- $\alpha,\gamma$ -butadien**  $C_8H_5 \cdot N : N \cdot CH : CH : CH : CH : N : N \cdot C_8H_5$ , Syst. No. 2092.

**Bis-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexen-(1)-dions-(5.6)**  $C_{19}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ CH_2 \end{smallmatrix} \cdot C(CH_3) > CH$ . Eine Verbindung, der möglicherweise diese Konstitution zukommt, s. S. 116.

**Isocampherchinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_{14} : O$ . **B.** Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Isocampherchinon (Bd. VII, S. 580) in Eisessig mit Phenylhydrazin (MANASSE, SAMUEL, *B.* 35, 3838). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung.

**Campherchinon-phenylhydrazon-(3)**  $C_{16}H_{20}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Existiert in einer hochschmelzenden  $H_2C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} CO$  und einer niedrighschmelzenden Form. Über die Art der Isomerie vgl. FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* 99 [1911], 478; LANKSHEAR, LAPWORTH, *Soc.* 99 [1911], 1785; THOLE, *Soc.* 101 [1912], 557; LIFSCHITZ, *Ph. Ch.* 105 [1923], 50.

**a)** Hochschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. **B.** Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylhydrazin auf  $\alpha$ -Brom- $\alpha'$ -nitro-campher (Bd. VII, S. 131) in Chloroform (F., *Soc.* 81, 868). Entsteht neben geringen Mengen der niedrighschmelzenden Form aus Campherchinon (Bd. VII, S. 581) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther bei 16-tägigem Stehen (F., Z.; vgl. CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 87). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 3-Formyl-campher (Bd. VII, S. 591) (BISHOP, CL., SINGLAIR, *A.* 281, 347) oder Campher-carbonsäure-(3) (Bd. X, S. 642) (BETTI, *B.* 32, 1996) in alkal. Lösung. — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). Schmilzt je nach Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 183° und 190° (F.; F., Z.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (F., Z.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (F., Z.). Für  $c = 1$  ist  $[a]_D^{20} : +431^\circ$  (in absol. Alkohol) (F., Z.; vgl. LAPWORTH, HANN, *Soc.* 81, 1515), + 435,5° (in Pyridin), + 453,9° (in Nitrobenzol) (F., Z.). Absorptionsspektrum: LANK., LAP.; vgl. BAILY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1577. Gibt mit äther. Eisenchloridlösung keine Färbung (F., Z.; vgl. BE.). — Lagert sich beim Erhitzen auf 210° zum größten Teil in die niedrighschmelzende Form um (F., Z.). Umlagerung in Benzol: ROBERTSON, *Soc.* 87, 1298.

**b)** Niedrighschmelzende Form,  $\beta$ -Form. **B.** s. o. bei der hochschmelzenden Form. — **Darst.** Man extrahiert das durch Erhitzen der hochschmelzenden Form auf 210° erhaltene Gemisch wiederholt mit geringen Mengen Petroläther und läßt die filtrierte petrolätherische Lösung ohne Erwärmung verdunsten (F., Z.). — Intensiv gelbe Krystalle (aus gekühltem Äther oder wäbr. Alkohol). F: 36°; langsam flüchtig mit Wasserdampf; in organischen Mitteln viel leichter löslich als die hochschmelzende Form, 10 g lösen sich leicht in 5 g Petroläther (Kp: 40—50°) oder in 10 cem kaltem absolutem Alkohol; die Lösungen sind viel intensiver gefärbt als die der hochschmelzenden Form, mit Ausnahme der Lösung in Nitrobenzol (F., Z.). Für  $c = 1$  ist  $[a]_D^{20} : +375^\circ$  (in Alkohol), + 369,5° (in Benzol), + 395,5° (in Pyridin), + 420,5° (in Nitrobenzol) (F., Z.). Absorptionsspektrum: LANK., LAP. Gibt mit äther. Eisenchlorid keine Färbung (F., Z.; vgl. BE.). — Lagert sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt der hochschmelzenden Form zum geringen Teil in die hochschmelzende Form um (F., Z.).

**Campherchinon-oxim-(3)-phenylhydrazon-(2), Isonitrosocampher-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{21}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Man läßt gewöhnlichen  $\alpha$ -Isonitrosocampher (Bd. VII, S. 584) mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure 48 Stunden stehen und reinigt das mit wenig Alkohol gewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt durch Lösen in kaltem Chloroform und Fällen mit Petroläther (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* 95, 956; vgl. CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 78; F., *Soc.* 85, 909). — Blaßgelbe Nadeln. F: 151°;  $[a]_D^{20} : -235,5^\circ$  (in Alkohol) (F., T.).

**Campherchinon - oxim - (2) - phenylhydrazon - (3)**  $C_{16}H_{21}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-monatiges Stehen von hochschmelzendem Campherchinon - phenylhydrazon - (3) (S. 165) mit freiem Hydroxylamin in trockenem Pyridin bei 40—50° (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* 95, 955). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 195°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +147,2° (0,2208 g in 25 ccm Alkohol).

**Bis-phenylhydrazon des Di-[campheryliden-(3)]-hydrazins, Bis-phenylhydrazon des „Azocamphanons“**  $C_{32}H_{40}N_6$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Di-[campheryliden-(3)]-hydrazin (Bd. VII, S. 590) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (ANGELI, *G.* 24 II, 320). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 216°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

**Campherchinon - methylphenylhydrazon - (3)**  $C_{17}H_{22}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Campherchinon (Bd. VII, S. 581) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (ARMSTRONG, ROBERTSON, *Soc.* 87, 1290). — Hellgelbe Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 80°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +980° (0,0700 g in 15 ccm Pyridin), +877° (0,0744 g in 15 ccm Alkohol) (A., R.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1577.

**Campherchinon - diphenylhydrazon - (3)**  $C_{22}H_{24}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Campherchinon (Bd. VII, S. 581) und salzsaurem N,N-Diphenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat in essigsaurer Lösung beim Erhitzen (ARMSTRONG, ROBERTSON, *Soc.* 87, 1291). — Gelbe Platten (aus Eisessig und Alkohol). *F.*: 140°; leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig;  $[\alpha]_D^{20}$ : +126,6° (0,0770 g in 15 ccm Benzol) (A., R.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1577.

**Bis-phenylhydrazon eines Dioxocamphans**  $C_{22}H_{26}N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N)_2C_{10}H_{14}$ . *B.* Man erhitzt 5 Tle. „ $\beta$ -Dibrom-d-campher“ (Bd. VII, S. 126) mit 7 Tln. Phenylhydrazin im Vakuum auf 100° (ALVISI, *G.* 23 I, 333, 335; *R. A. L.* [5] 1 II, 444). — Kanariengelbe, amorphe Masse. *F.*: 68,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. In Essigsäure löslich; in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich.

**2<sup>2</sup> - Phenylhydrazon des 2 - [Propylion - (2<sup>2</sup>)] - camphanons - (3)**  $C_{19}H_{26}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[Propylion-(2<sup>2</sup>)]-camphanon-(3) (Bd. VII, S. 597) mit Phenylhydrazin (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* 34, 3060). — Blättchen. *F.*: 128—129°.

**3.3 - Bis - phenylhydrazono - 1.1' - dimethyl - dicyclohexyl - (1.1')**  $C_{26}H_{34}N_4 = [H_3C < \begin{smallmatrix} C:(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus 3.3'-Dioxo-1.1'-dimethyl-dicyclohexyl-(1.1') (Bd. VII, S. 598) und Phenylhydrazin (HARRIES, KAISER, *B.* 32, 1322). — Blättchen. Schmilzt bei 213—215° (bei raschem Erhitzen). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

**3.3' - Bis - phenylhydrazono - 2.2' - dimethyl - 5.5' - diisopropyl - dicyclohexyl** aus d-Carvotanacetone  $C_{32}H_{46}N_4 = [H_3C < \begin{smallmatrix} C:(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2 \\ CH[CH(CH_3)_2] \end{smallmatrix} > CH_2]_2$ . *B.* Aus dem bei der Reduktion von d-Carvotanacetone (Bd. VII, S. 75) mit Aluminiumamalgam erhaltenen sirupösen, 3.3'-Dioxo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dicyclohexyl (Bd. VII, S. 599) enthaltenen Produkt und essigsaurer Phenylhydrazin (HARRIES, STIRM, *B.* 34, 1933). — *F.*: 260°. Schwer löslich.

**o-Chinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 2-Oxy-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**p-Chinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 4-Oxy-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**p-Chinon-imid-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NH$ . Vgl. hierzu 4-Amino-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2172.

**p-Chinon-phenylhydrazon-benzalhydrazon**  $C_{19}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : N : N : CH : C_6H_5$  und analoge Verbindungen. Vgl. hierzu 4-Benzalhydrazino-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_5$  und analoge Verbindungen, Syst. No. 2188.

**p-Chinon-sulfohydrazon-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{12}O_3N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : N : NH \cdot SO_3H$ . Vgl. hierzu 4- $[\beta$ -Sulfohydrazino]-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ , Syst. No. 2188.

**Methylchinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Oxy-methyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Methylchinon-imid-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : NH$ . Vgl. hierzu die Artikel Amino-methyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2173.

**Dimethyl-chinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Oxy-dimethyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ , Syst. No. 2114.

**Dimethyl-p-chinon-imid-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : NH$ . Vgl. hierzu die Artikel Amino-dimethyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2174.

**3.4.6 - Trimethyl - o - chinon - phenylhydrazon - (2)**  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H(CH_3)_3 : O$ . Vgl. hierzu 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H(CH_3)_3 \cdot OH$ , Syst. No. 2115.

**Thymochinon - mono - phenylhydrazon**  $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3) [CH(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol und 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_2(CH_3) [CH(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2115.

**2.5 - Di - tert. - butyl - p - chinon - mono - phenylhydrazon**  $C_{26}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2[C(CH_3)_3]_2 : O$ . Vgl. hierzu 4-Oxy-2.5-di-tert.-butyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_2[C(CH_3)_3]_2 \cdot OH$ , Syst. No. 2115.

**Phenacal-phenylhydrazin,  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-äthan, Phenylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon**  $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Existiert in zwei (wahrscheinlich stereoisomeren) Formen (BAMBERGER, SCHMIDT, B. 34, 2009). *B.* Ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form entsteht neben  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (Benzolazo-benzoylessigsäureäthylester, Syst. No. 2049) beim Versetzen einer neutralen wäbr. Lösung von Benzoldiazoniumchlorid im Kältegemisch mit der Lösung von Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) in 1 Mol.-Gew. Natronlauge; man erwärmt den abfiltrierten Niederschlag mit alkoh. Kali und fällt die Lösung durch Wasser (BAMBERGER, CALMAN, B. 18, 2563; B., SCH.). Ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form entsteht neben geringen Mengen *N,N'*-Diphenyl-formazylyphenylketon (Syst. No. 2092) auch beim Versetzen einer Lösung von Benzoldiazoniumacetat mit einer durch 24-stdg. Stehen von Benzoylessigsäure-äthylester mit verd. Kalilauge erhaltenen Lösung von Benzoylessigsäure (B., SCH., B. 34, 2009). Ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form entsteht auch bei längerem Erhitzen von Benzolazo-benzoylessigsäureäthylester mit verd. Kalilauge (STIERLIN, B. 21, 1213). — Aus dem Gemisch beider Formen erhält man die  $\alpha$ -Form durch mehrstündiges Kochen mit Petroläther vom Siedepunkt 60—80° und Abkühlen der Lösung; die  $\beta$ -Form gewinnt man aus dem Gemisch durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol oder besser durch mehrstündiges Digerieren mit wenig Alkohol bei 40—55° (SIDGWICK, EWBANK, Soc. 119 [1921], 487, 488; vgl. B., SCH., B. 34, 2009, 2010). — Das von MÜLLER, v. PECHMANN, B. 22, 2557 bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf Phenylglyoxal (Bd. VII, S. 670) in verd. Essigsäure dargestellte und aus Alkohol umkrystallisierte Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 142—143° ist wahrscheinlich die  $\beta$ -Form des Phenylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazons gewesen (Redaktion dieses Handbuchs).

*$\alpha$ -Form.* Orangefarbene Prismen mit violetter Oberflächenschimmer. Rhombisch (GRUBENMANN, B. 34, 2010). *F:* 113—114° (B., SCH., B. 34, 2012), 111—112° (St., E.). Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Ligroin (B., SCH.). Geht beim Stehen mit Lösungsmitteln, insbesondere Alkohol und Aceton in die  $\beta$ -Form über (St., E.; vgl. B., SCH., B. 34, 2005, 2011). Auch beim Erhitzen auf 130—140° erfolgt teilweise Umwandlung in die  $\beta$ -Form (B., SCH.).

*$\beta$ -Form.* Goldgelbe, bronzeglänzende Blättchen. Schmilzt zwischen 136° und 140° (B., SCH., B. 34, 2009), 145—146° (St., E.). Löslich in Alkohol, Aceton; in Benzol und Ligroin schwerer löslich als die  $\alpha$ -Form (B., SCH.). Wird durch Kochen mit Petroläther und rasches Abkühlen in die  $\alpha$ -Form übergeführt (St., E.; vgl. B., SCH., B. 34, 2005, 2011). Wandelt sich durch Erhitzen auf 130—140° zum Teil in die  $\alpha$ -Form um (B., SCH.).





**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-propan, Acetylbenzoyl-bis-phenylhydrazon, Acetylbenzoyl-phenylosazon**  $C_{21}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim 1-stdg. Erwärmen von Acetylbenzoyl (Bd. VII, S. 677) mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin (MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* 22, 2129). — Gelbe Krystallwarzen (aus Äther + Ligroin). F: 104—105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**$\alpha$  oder  $\beta$ -Oxo- $\beta$  oder  $\alpha$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[4-brom-phenyl]-propan, Acetyl-[4-brom-benzoyl]-mono-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4Br$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4Br) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyl-[4-brom-phenyl]-diketon (Bd. VII, S. 678) in Alkohol beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (KÖHLER, *Am.* 41, 424). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 199°. Schwer löslich in Alkohol.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[2,4-dinitro-phenyl]-propan ( $\alpha$ -Benzolazo- $\alpha$ -[2,4-dinitro-phenyl]-aceton)**  $C_{15}H_{12}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat auf 2,4-Dinitro-phenylaceton (Bd. VII, S. 304) in Alkohol (BORSCH, *B.* 42, 608). — Orangerote Nadeln (aus Essig + Alkohol). F: 201—202° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Essigester. — Gibt in siedender alkoholischer Lösung mit 20%iger Natronlauge 1-Phenyl-6-nitro-3-acetyl-indazol  $O_2N \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} C(CO \cdot CH_3) \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} \geq N$  (Syst. No. 3568).

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -[2,4-dinitro-phenyl]-propan, Acetyl-[2,4-dinitro-benzoyl]-bis-phenylhydrazon, Acetyl-[2,4-dinitro-benzoyl]-phenylosazon**  $C_{21}H_{18}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf die Lösung des  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[2,4-dinitro-phenyl]-propans (s. o.) in Eisessig (BORSCH, *B.* 42, 609). — Fast schwarze Nadeln. Zersetzt sich bei 206°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

**$\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-propan**  $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die äther. Lösung von Benzoyl-acetaldehyd (Bd. VII, S. 679) (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1139)<sup>1)</sup>. — Weiß, krystallinisch. F: 118° bis 120°. — Zerfällt bei der Destillation in Wasser und 1,5-Diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3481).

**Phenylhydrazon des p-Tolalal-benzamidins**  $C_{22}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH : N : C(NH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von p-Tolalal-benzamidin (Bd. IX, S. 284) mit Phenylhydrazin (KUNKELL, BAUER, *B.* 34, 3027). — F: 176°. Leicht löslich in Alkohol.

**$\beta$ -Oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -p-tolyl-äthan, p-Tolylglyoxal- $\omega$ -oximins-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH : N \cdot OH$ . Blätter (aus Alkohol). F: 165° (SÖDERBAUM, *Öf. Sv.* 1893, 206).

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -p-tolyl-äthan, p-Tolylglyoxal-bis-phenylhydrazon, p-Tolylglyoxal-phenylosazon**  $C_{21}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von p-Tolyl-glyoxal (Bd. VII, S. 680) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 100° (MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* 22, 2561). Aus 4,4'-Dichlor-1-methyl-4-vinyl-benzol (Bd. V, S. 486) und der sechsfachen Menge Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 100° und schließlich auf 150° (KUNKELL, VOSSEN, *B.* 35, 2293). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (M., v. P.), 146° (K., V.). Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht (K., V.). —  $C_{21}H_{20}N_4 + HCl$ . Entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung. Roter Niederschlag. F: 155° (K., V.).

**$\alpha,\beta$ -Bis-methylphenylhydrazono- $\alpha$ -p-tolyl-äthan, p-Tolylglyoxal-bis-methyl-phenylhydrazon, p-Tolylglyoxal-methylphenylosazon**  $C_{23}H_{24}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N : N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4,4'-Dichlor-1-methyl-4-vinyl-benzol (Bd. V, S. 486) und der sechsfachen Menge  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin bei 230° (K., V., *B.* 35, 2294). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol-Ligroin). F: 208°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Die äther. Lösung färbt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff rot.

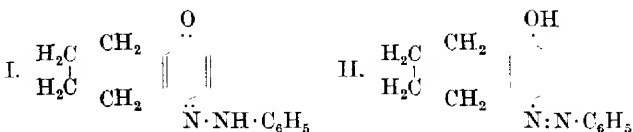
**$\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-butan**  $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzoyl-aceton (Bd. VII, S. 680) und 1/2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 35—40° (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2135; E. F., *B.* 28, 1149 Anm.). Aus 2 g Benzoyl-aceton und 1,1 g Phenylhydrazin in absol. Äther bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, STEUHMANN, *B.* 59 [1926], 1053). — Weiße Nadeln. F: 150° (CLAISEN, *B.* 59 [1926], 146 Anm.), 150—153° (v. AU., ST.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Methylalkohol und Äthylalkohol (v. AU., ST.). — Geht bei Gegenwart von Säure oder beim Erhitzen rasch in 3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3482) über (E. F.; vgl. v. AU., MAUSS, *B.* 59 [1926], 612; v. AU., ST., *B.* 59 [1926], 1047, 1053).

<sup>1)</sup> Vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* 58, 528; v. AU., MAUSS, *A.* 452, 182.

$\gamma$  oder  $\alpha$ -Oxo- $\alpha$  oder  $\gamma$ -methylphenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-butan, Benzoylaceton-mono-methylphenylhydrazon<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin auf dem Wasserbade (KOHLETSCH, A. 253, 18). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 103—104° (K.), 107° (v. AUWERS, STUHLMAN, B. 59 [1926], 1055). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leichter in Äther (K.). Beim Schmelzen mit Chlorzink entsteht 1-Methyl-2-phenyl-3-acetyl-indol (Syst. No. 3188) (K.). Die Carbonylgruppe reagiert nicht mehr mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin (K.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 180° entsteht unter Abspaltung von Methylphenylhydrazin ein Methyl-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3482) (K.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Hydroxylamin in alkoh. Lösung auf 100° entsteht 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (Syst. No. 4196) (K.; v. AU., STU., B. 59 [1926], 1055).

$\beta, \gamma$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-butan, Methylbenzyl-diketon-bis-phenylhydrazon, Methylbenzyl-diketon-phenyllosazon (vgl. Bd. VII, S. 685)  $C_{22}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173° (MÜLLER, v. PECHMANN, B. 22, 2133).

5.6.7.8-Tetrahydro-naphthochinon-(1.4)-mono-phenylhydrazon  $C_{16}H_{16}ON_2$ , (Formel I). Vgl. hierzu 4-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) (Formel II) (Syst. No. 2116).



5.6.7.8-Tetrahydro-naphthochinon-(1.4)-imid-phenylhydrazon  $C_{16}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_{10} : NH$ . Vgl. hierzu 4-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)  $C_6H_5 \cdot N : N : C_{10}H_{10} \cdot NH_2$ , Syst. No. 2177.

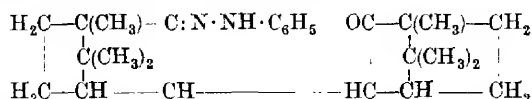
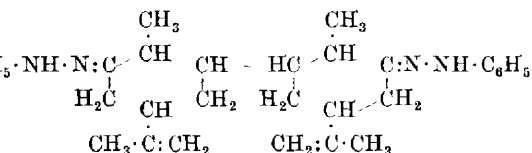
$\delta$  oder  $\alpha$ -Oxo- $\alpha$  oder  $\delta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-pentan, Phenacylaceton-mono-phenylhydrazon  $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenacylaceton (Bd. VII, S. 687) in 2—3 Vol. Äther (PAAL, B. 17, 2763). — Weiße Prismen. F: 105°. Leicht löslich in Äther und Benzol. Fast unlöslich in Ligroin. Verharzt sehr bald.

$\alpha, \gamma$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -benzyl-butan,  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -acetyl-propionaldehyd-bis-phenylhydrazon  $C_{23}H_{24}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von  $\alpha, \gamma$ -Dioxo- $\beta$ -benzyl-butan (Bd. VII, S. 688) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (TAFEL, HAHL, B. 40, 3316). — Hellgelbe Krystallkörner (aus Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in heißem Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser.

$\alpha$ -Dicarvelon-bis-phenylhydrazon  $C_{32}H_{42}N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Man versetzt eine Lösung von 0,2 g  $\alpha$ -Dicarvelon (Bd. VII, S. 692) in 5 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0,2 g Phenylhydrazin in 5 ccm

Eisessig (WALLACH, LÖRR, LIPCZYNSKI, A. 305, 226). — Das Derivat des inaktiven  $\alpha$ -Dicarvelons zersetzt sich nach W., LÖ., LI. gegen 200° vor dem Schmelzen, das Derivat des aktiven  $\alpha$ -Dicarvelons schmilzt nach W., LÖ., LI. bei 215° unter Zersetzung, nach HARRIES, KAISER, B. 32, 1323 bei raschem Erhitzen gegen 271° unter Zersetzung.

Di-d-campher-mono-phenylhydrazon  $C_{26}H_{36}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln einer essigsäuren Lösung von Di-d-campher (Bd. VII, S. 693) mit Phenylhydrazin (ODDO, G. 27 I, 163). — Weiße Schuppen (aus Ligroin). F: 142—145°. Sehr schwer löslich in Ligroin.



<sup>1)</sup> Über ein bei 78—79° bzw. 80° schmelzendes Mono-methylphenylhydrazon des Benzoylaceton vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] v. BRAUN, B. 43, 1497; v. AUWERS, STUHLMAN, B. 59, 1048, 1054.

**1.2-Bis-phenylhydrazono-hydrinden,  $\alpha,\beta$ -Diketo-hydrinden-bis-phenylhydrazon**  
 $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(N:NH \cdot C_6H_5) \end{array} > C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 2 g 2-Oximino-hydrinden-(1) (Bd. VII, S. 694) mit 4 g Phenylhydrazin auf  $150^\circ$  (GABRIEL, STELZNER, *B.* 29, 2605). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmilzt bei  $228-229^\circ$  unter Zersetzung.

**3-Oxo-1-phenylhydrazono-hydrinden,  $\alpha,\gamma$ -Diketo-hydrinden-mono-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(N:NH \cdot C_6H_5) \end{array} > CH_2$ . *B.* Aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung von  $\alpha,\gamma$ -Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) und salzsaurem Phenylhydrazin (WISLIZENUS, *A.* 248, 353). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F:  $162-163^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich in Äther und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv blaugrün gefärbt.

**1.3-Bis-phenylhydrazono-hydrinden,  $\alpha,\gamma$ -Diketo-hydrinden-bis-phenylhydrazon**  
 $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} C(N:NH \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(N:NH \cdot C_6H_5) \end{array} > CH_2$  bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{c} C(N:NH \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \end{array} > CH$ .

Verbindung von Wislicenus, Kötze. *B.* Aus  $\alpha,\gamma$ -Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (WISLIZENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 73). — Hellfleischrote Nadelchen (aus verd. Alkohol). F:  $171^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure wird durch eine Spur Eisenchlorid intensiv dunkelblaugrün gefärbt.

Verbindung von Schloßberg. *B.* Aus 1-Brom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) und Phenylhydrazin in heißem Alkohol (SCHLOSSBERG, *B.* 33, 2429). — Rotbraune Nadelchen. F:  $142^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther. Lösung in alkoh. Natron kornblumenblau.

**$\delta$ -Oximino- $\gamma$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[3-nitro-phenyl]- $\alpha$ -butylen,  $\alpha'$ -Isonitroso- $\alpha$ -[3-nitro-benzal]-aceton-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH:N \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha'$ -Isonitroso- $\alpha$ -[3-nitro-benzal]-aceton (Bd. VII, S. 699) mit Phenylhydrazin (MILLS, *Chem. N.* 88, 237; HARRIES, MILLS, *A.* 330, 253). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $99-100^\circ$  (M.; H., M.).

**$\gamma,\delta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -[3-nitro-phenyl]- $\alpha$ -butylen, [3-Nitro-styryl]-glyoxal-bis-phenylhydrazon, [3-Nitro-styryl]-glyoxal-phenylosazon**  $C_{22}H_{16}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N:NH \cdot C_6H_5) : CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\alpha'$ -Isonitroso- $\alpha$ -[3-nitro-benzal]-aceton (Bd. VII, S. 699) mit einem Überschuß von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade (HARRIES, MILLS, *A.* 330, 253; vgl. MILLS, *Chem. N.* 88, 237). — Dunkelroter Niederschlag. F:  $206-207^\circ$  (M.; H., M.). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln (H., M.).

**$\gamma$ -Oxo- $\delta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\alpha$ -butylen**  $C_{16}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO : CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Man kocht in siedendem Wasser suspendierten  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\delta$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester (Syst. No. 2049) oder dessen Natriumverbindung fünf Minuten lang unter Zusatz von Salzsäure (PRAGER, *B.* 36, 1450, 3518). — Hellorangefarbene Krystalle mit 1  $H_2O$ . Schwärzt sich gegen  $195^\circ$ , schmilzt bei  $210^\circ$  unter Aufschäumen. Unlöslich in den meisten Mitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist feurig orangerot.

**3-Oxo-1-phenylhydrazono-2-methyl-hydrinden,  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -methyl-hydrinden-mono-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(N:NH \cdot C_6H_5) \end{array} > CH \cdot CH_3$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -methyl-hydrinden (Bd. VII, S. 703) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (WISLIZENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 84). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F:  $162-164^\circ$ . Leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

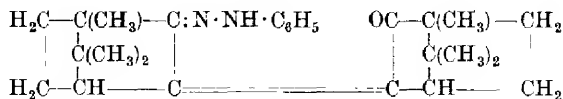
**Bis-phenylhydrazon des 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-dions-(3.7)**  $C_{23}H_{22}N_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} C(N:NH \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(N:NH \cdot C_6H_5) \end{array} > CH_2$ . *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-dion-(3.7) (Bd. VII, S. 704) mit überschüssigem Phenylhydrazin in Essigsäure (DIECKMANN, *B.* 32, 2232). — Gelblicher Niederschlag, der sich beim Umkrystallisieren leicht zersetzt. F:  $190^\circ$ . Sehr wenig löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in Benzol, sehr leicht in Essigester und Chloroform.

**Monophenylhydrazon des 2-Acetyl-hydrindons-(1)**, [ $\alpha$ -Keto- $\beta$ -acetyl-hydrinden]-mono-phenylhydrazon  $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6H_5$ . *B.* Aus 2 g 2-Acetyl-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 705) und 3 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (THIELE, FALK, *A.* 347, 119). — Gelbe Nadeln oder Blätter (aus Aceton). F: 169—170°. Löslich in Methylalkohol.

**1.3-Bis-phenylhydrazono-2.2-dimethyl-hydrinden,  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta,\beta$ -dimethyl-hydrinden-bis-phenylhydrazon**  $C_{23}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta,\beta$ -dimethyl-hydrinden (Bd. VII, S. 705) und überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (WISLICIENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 86). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 184—187°. Löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt.

**Bis-phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandions-(2.6)**  $C_{26}H_{24}N_4 = C_6H_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6) (Bd. VII, S. 708) mit essigsauerm Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (DIECKMANN, KRON, *B.* 41, 1275). — Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 175—176°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.

**Dicamphochinon - mono-phenylhydrazon**  $C_{26}H_{24}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dicamphochinon (Bd. VII, S. 708) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in siedender verdünnter essigsaurer Lösung (ODDO, *G.* 27 I, 171). — Rote Schuppen (aus Alkohol). F: 117—118°. Wandelt sich bei 20-stdg. Kochen mit Wasser vollständig in eine isomere Verbindung um, die aus Alkohol in gelben Prismen krystallisiert, bei 177—178° schmilzt und etwas weniger löslich in Alkohol ist als die Stammsubstanz.



**Onoketon-bis-phenylhydrazon**  $C_{38}H_{52}N_4 = (C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N})_2 \cdot C_{26}H_{40}$ . *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen von 1 g Onoketon (Bd. VII, S. 709) mit 2 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (THOMS, *B.* 29, 2987). — Beim Stehen erstarrender Sirup.

**Naphthochinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot C_{10}H_6 \cdot \text{O}$ . Vgl. hierzu die Artikel Benzolazonaphthol  $C_6H_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_{10}H_6 \cdot \text{OH}$ , Syst. No. 2119 bzw. 2120.

**Naphthochinon-imid-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{12}N_3 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot C_{10}H_6 \cdot \text{NH}$ . Vgl. hierzu die Artikel Benzolazonaphthylamin  $C_6H_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_{10}H_6 \cdot \text{NH}_2$ , Syst. No. 2180 bzw. 2181.

**Naphthochinon-(1.2)-methylphenylhydrazon-(2)**  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot C_{10}H_6 \cdot \text{O}$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von 4 g  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin-sulfat in 500 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig bei 70—80° mit 3 g  $\beta$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) in wenig Alkohol und erhält 2 Stdn. auf 80° (Mc PHERSON, *Am.* 22, 383). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in heißem Alkohol.

**Naphthochinon-(1.4)-mono-methylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot C_{10}H_6 \cdot \text{O}$ . *B.* 5 g  $\alpha$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 724), in wenig Alkohol gelöst, werden in 1 l Wasser gegossen und dazu 6 g  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin-sulfat in 200 ccm 10%igem Alkohol gefügt (Mc PHERSON, *Am.* 22, 378). — Amethystfarbige Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 118,5°; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin (Mc Ph.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* 95, 1810.

**4-Phenyl-o-chinon-phenylhydrazon-(2)**  $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot C_6H_3(\text{C}_6H_5) \cdot \text{O}$ . Vgl. hierzu 3-Benzolazo-4-oxy-diphenyl  $C_6H_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_6H_3(\text{C}_6H_5) \cdot \text{OH}$ , Syst. No. 2121.

**Acenaphthenchinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot C_{12}H_6 \cdot \text{O}$ . *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Acenaphthenchinon (Bd. VII, S. 744) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (GRAEBE, GFELLER, *A.* 276, 10). — Orangefarbene Nadelchen. F: 179°.

**Acenaphthenchinon-bis-phenylhydrazon**  $C_{24}H_{18}N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N:)_2 C_{12}H_6$ . *B.* Bei halbstündigem Erhitzen von Acenaphthenchinon mit überschüssigem Phenylhydrazin auf  $130-140^\circ$  (GRAEBE, GFELLER, *A.* 276, 10). — Dunkelgelbe Nadelchen (aus Eisessig oder Alkohol). *F.*  $219^\circ$ .

**5-Brom-acenaphthenchinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C_{12}H_5Br$ . *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 5-Brom-acenaphthenchinon (Bd. VII, S. 746) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (GRAEBE, GUINBOURG, *A.* 327, 89). — Rotbraune Nadeln. *F.*  $153^\circ$ .

**5-Brom-acenaphthenchinon-bis-phenylhydrazon**  $C_{24}H_{17}N_4Br = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N:)_2 C_{12}H_5Br$ . *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-acenaphthenchinon mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (GRAEBE, GUINBOURG, *A.* 327, 89). — Braune Nadeln (aus Alkohol). *F.*  $134^\circ$ .

**Benzil-mono-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erwärmt Benzil (Bd. VII, S. 747) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbad, bis eine rein gelbe Färbung entsteht (BÜLOW, *A.* 236, 197). Man trägt in die alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzil allmählich reichlich 2 Mol.-Gew. gepulvertes salzsaures Phenylhydrazin ein und erwärmt  $\frac{1}{2}-\frac{3}{4}$  Stunde (BAMBERGER, GROB, *B.* 34, 531 Anm.). — Gelbe Spieße (aus Alkohol). Krystallographisches: DEECKE, *A.* 305, 173. *F.*  $135^\circ$  (korr.) (BILTZ, *A.* 305, 173),  $134^\circ$  (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 26, 793 Anm.; BA., G.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* 21, 366, in p-Dibrom-benzol: AU., MANN, *B.* 33, 1303. — Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1579. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 2491,6 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* 142, 581). — Wird beim Kochen mit alkoh. Hydroxylamin nicht verändert; beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin auf  $120-200^\circ$  entsteht 2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3813) (AU., *B.* 26, 793).

Verbindung  $C_{20}H_{16}ON_2$  (?). Eine Verbindung  $C_{20}H_{16}ON_2$  (?), die als Benzolazodesoxybenzoin  $C_6H_5 \cdot N: N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  beschrieben wurde, s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193.

**Benzil-oxim-phenylhydrazon**  $C_{26}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Man läßt eine mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und etwas Essigsäure versetzte alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) bei  $30-40^\circ$  stehen (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 26, 792). — Weiße Nadeln. *F.*  $173-174^\circ$ ; spurenweise löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol, löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in kaltem Äther und kaltem Chloroform (AU., S.). — Durch

Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht die Verbindung 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{O} N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} N \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 (Syst. No. 4671) (PONZIO, *G.* 30 II, 462).

**Acetylderivat**  $C_{22}H_{19}O_2N_3$ . *B.* Aus Benzil-oxim-phenylhydrazon und Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 26, 794). — Gelbe rechteckige Blättchen mit abgeschragten Ecken (aus Chloroform + Ligroin). *F.*  $113^\circ$ . Beim Umkrystallisieren der bei  $113^\circ$  schmelzenden Blättchen aus heißem Alkohol oder Äther werden schmale Blättchen erhalten, die langsam erhitzt bei etwa  $121-122^\circ$  schmelzen und beim Umkrystallisieren aus Chloroform + Ligroin wieder die bei  $113^\circ$  schmelzenden Blättchen geben.

**Benzil-bis-phenylhydrazone, Benzil-phenylosazone, Benzilosazone**  $C_{26}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

a) *syn*-Benzilosazon,  $\alpha$ -Benzilosazon  $C_{26}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot C_6H_5$ .

$N \cdot NH \cdot C_6H_5 \quad C_6H_5 \cdot NH \cdot N$ . Zur Konfiguration vgl. INGLE, MANN, *Soc.* 67, 610<sup>1)</sup>.

— *B.* Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) in schwach siedender alkohol.-alkalischer Lösung durch Einleiten eines  $CO_2$ -freien Luftstromes (BILTZ, *A.* 305, 171). Neben 2.3-Diphenyl-1.4-dibenzal-tetrazan  $C_6H_5 \cdot CH: N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N: CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2244) bei der Oxydation von Benzaldehyd-phenylhydrazon in Äther mit einer äther. Jodlösung in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat (INGLE, MANN, *Soc.* 67, 611). Bei der Einw. von Isoamylnitrit (Bd. I, S. 402) und Natriumäthylat auf Benzaldehyd-phenylhydrazon, neben anderen Produkten (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* 36, 62). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Krystallographisches: DEECKE, *A.* 305, 172. Schmilzt bei sehr raschem Erhitzen bei  $218^\circ$ , bei mäßig schnellem Erhitzen bei  $214-215^\circ$  (unkorr.), bei langsamem Erhitzen bei  $205-210^\circ$  (unkorr.) (BAMBERGER, GROB, *B.* 34, 531). Schwer löslich in kaltem Eisessig (Br.) und kaltem Alkohol (Bl.; I., M.), etwas in Äther, leichter in Essigester, Chloroform (I., M.), leicht in Benzol (Bl.; I., M.). 100 Tle. Aceton lösen bei  $18-19^\circ$  1,65 Tle. (I., M.). Absorptionsspektrum: BALY,

<sup>1)</sup> Vgl. ferner nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [I. I. 1910] HIEBER, SONNEKALB, *A.* 456, 86, 97.

TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1579. — Geht durch Kochen mit Phenylhydrazin oder Bernsteinsäure-diäthylester, sowie durch Erhitzen mit Alkohol auf 200° in  $\beta$ -Benzilosazon (s. u.) über (I., M.; Br.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine purpurviolette Färbung (Br.), die beim Zufügen von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat grün wird (I., M.). Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure entstehen Benzil (Bd. VII, S. 747), Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174), 2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3813), Ammoniak und Anilin (Bd. XII, S. 59) (I., M.).

b) anti-Benzilosazon,  $\beta$ -Benzilosazon  $C_{26}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$

Zur Konfiguration vgl. INGLE, MANN, *Soc.* 67, 610<sup>1)</sup>. — B. Beim Erwärmen von Benzil (Bd. VII, S. 747) in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (PURGOTTI, *G.* 22 II, 611). Beim Erwärmen von Benzil in Alkohol mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (PICKEL, *A.* 232, 230; BAMBERGER, GROB, *B.* 34, 531 Anm. 4). Beim Kochen von Benzoin (Bd. VIII, S. 167) in Eisessig mit überschüssigem Phenylhydrazin (SMITH, RANSOM, *Ann.* 16, 111). Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Diphenyldibenzaltetrazan  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2244) mit einer alkoh. Kalilösung (INGLE, MANN, *Soc.* 67, 611). Beim Erwärmen des Diphenyldibenzaltetrazans mit Benzoylchlorid auf 90° (MINUNNI, *G.* 27 II, 283). Bei 2—3-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Benzilosazon mit Alkohol im Druckrohr auf 200° oder beim Erhitzen von  $\alpha$ -Benzilosazon mit Bernsteinsäure-diäthylester (I., MANN). Beim Kochen von  $\alpha$ -Benzilosazon (S. 173) mit überschüssigem Phenylhydrazin (I., MANN). — Schwach gefärbte Nadeln. F: 225° (Pl.); schmilzt rasch erhitzt bei 234—235° (korr.) (BILTZ, *A.* 305, 173), 235—236° (BAMBERGER, GROB, *B.* 34, 531). Leicht löslich in heißem Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther (Pl.). 100 Tle. Aceton lösen bei 18—19° 2,4 Tle. (I., MANN). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1579. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 3356 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* 142, 581). — Zerfällt bei der Destillation, sowie bei andauerndem Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 200—210° in Anilin und 2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3813) (AUWERS, V. MEYER, *B.* 21, 2806). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497),  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 249) und hauptsächlich Diphenyloxäthylamin (Bd. XIII, S. 706) (SCHLENK, *J. pr.* [2] 78, 61). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Essigester auf dem Wasserbade entstehen Dibenzyl (Bd. V, S. 598) und  $\alpha, \beta$ -Diphenyl-äthylamin (Bd. XII, S. 1326) (Pur., *G.* 22 II, 612; 23 II, 225). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurvioletter Farbe (Pr.; Br.), die bald grau wird; auf Zusatz von Wasser wird die Farbe orange (Br.). Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure entstehen Ammoniak, Anilin, viel Benzil, aber kein Benzaldehyd (I., MANN). Wird von Essigsäureanhydrid bei 135° in 2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol übergeführt (BILTZ, WEISS, *B.* 35, 3519). Liefert mit Benzoylchlorid eine Verbindung  $(C_{14}H_{10}N)_x$  (s. u.) (Ml.).

Verbindung  $(C_{14}H_{10}N)_x$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Benzilosazon (s. o.) mit Benzoylchlorid in siedendem Salzbad (MINUNNI, RAP, *G.* 26 I, 451; Ml., *G.* 27 II, 286). Entsteht auch aus Diphenyldibenzaltetrazan  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$  und Benzoylchlorid im siedenden Salzbad (Ml., R., *G.* 26 I, 452). — Weiße Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 211,5—212,5°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Benzol, fast unlöslich in siedendem Alkohol.

3.3'-Dichlor-benzil-mono-phenylhydrazon  $C_{20}H_{14}ON_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot NH:N:C(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 3.3'-Dichlor-benzil (Bd. VII, S. 765) in Alkohol mit wenig mehr als der äquimolekularen Menge essigsäurem Phenylhydrazin beim Erwärmen auf dem Wasserbade (KLIMONT, Dissertation [Heidelberg 1891], S. 35). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104—105° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin.

3.3'-Dichlor-benzil-bis-phenylhydrazon, 3.3'-Dichlor-benzil-osazon  $C_{28}H_{20}N_4Cl_2 = [C_6H_5 \cdot NH:N:C(C_6H_4Cl)]_2$ . B. Aus 3.3'-Dichlor-benzil (Bd. VII, S. 765) in alkoh. Lösung und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. essigsäurem Phenylhydrazin beim Erhitzen auf dem Wasserbade (KLIMONT, Dissert. [Heidelberg 1891], S. 36). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Benzil-mono-methylphenylhydrazon  $C_{21}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzil (Bd. VII, S. 747) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin im Wasserbade (KOHLEAUSCH, *A.* 253, 16). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 55—56° (K.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Ligroin (K.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1579.

<sup>1)</sup> Vgl. ferner nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [I. I. 1910] HIEBER, SONNEKALB, *A.* 456, 86, 97.

**Benzil-bis-methylphenylhydrazon, Benzil-methylphenylosazon**  $C_{28}H_{26}N_4 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(C_6H_5)-]_2$ . *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzil (Bd. VII, S. 747) mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin auf  $120^\circ$  (KOHLEAUSCH, A. 253, 16). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei  $179-180^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Aceton.

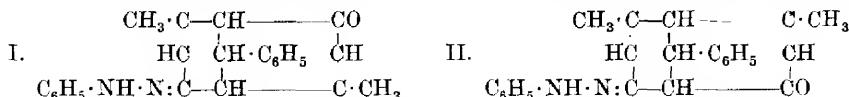
**Benzil-mono-diphenylhydrazon**  $C_{26}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzil (Bd. VII, S. 747) und N,N-Diphenyl-hydrazin in Eisessig oder Alkohol (OVERTON, B. 26, 34). Beim Erhitzen von ms.ms-Dichlor-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 436) mit N,N-Diphenyl-hydrazin im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (O.). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F:  $108^\circ$ .

**Diphenyl-dialdehyd-(4.4')-bis-phenylhydrazon**  $C_{30}H_{22}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4-]_2$ . *B.* Man erhitzt 4-Jod-benzaldehyd (Bd. VII, S. 241) mit Kupfer auf  $260^\circ$ , entzieht der Schmelze den entstandenen Diphenyl-dialdehyd-4.4' (Bd. VII, S. 768) mit siedendem Alkohol und gibt zu der alkoh. Lösung eine Eisessiglösung von Phenylhydrazin (ULLMANN, LOEWENTHAL, A. 332, 77). — Gelbe Nadeln. F:  $274^\circ$ . Sehr leicht löslich in siedendem Anilin, schwer in Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

**Diphenacyl-bis-phenylhydrazon**  $C_{28}H_{26}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2-]_2$ . *B.* Bei kurzem Kochen von Diphenacyl (Bd. VII, S. 773) mit überschüssigem Phenylhydrazin (KAPF, PAAL, B. 21, 3056). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen  $180^\circ$ . Löst sich leicht in Äther und Benzol.

**2.2'-Diacetyl-diphenyl-bis-phenylhydrazon**  $C_{28}H_{26}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_4-]_2$ . *B.* Aus 2.2'-Diacetyl-diphenyl (Bd. VII, S. 775) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (ZINCKE, TROPP, A. 363, 306). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol + Benzin). F:  $178^\circ$ . Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig.

**Mono-phenylhydrazon des 2.6-Dimethyl-9-phenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.6)-dions-(4.8) oder des 2.8-Dimethyl-9-phenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.7)-dions-(4.6)**  $C_{23}H_{22}ON_2$ , Formel I oder II. *B.* Aus dem 2.6-Dimethyl-9-phenyl-bicyclo-[1.3.3]-



nonadien-(2.6)-dion-(4.8) oder 2.8-Dimethyl-9-phenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.7)-dion-(4.6) (Bd. VII, S. 776) in Eisessig und der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin unter Kühlung (KNOEVENAGEL, B. 36, 2149). — Dunkelrotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $199^\circ$ .

**2.4.2.4'-Tetramethyl-diphenacyl-bis-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 778)  $C_{32}H_{34}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_2(CH_3)_2) \cdot CH_2-]_2$ . Schwach gelb gefärbte Krystalle. F:  $189^\circ$  (CLAUS, B. 20, 1375).

**$\beta,\gamma$ -Diphenyl- $\alpha,\delta$ -diacetyl-butan-bis-phenylhydrazon**  $C_{32}H_{34}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)-]_2$ . *B.* Aus  $\beta,\gamma$ -Diphenyl- $\alpha,\delta$ -diacetyl-butan (Bd. VII, S. 778) in Alkohol und etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin (HARRIES, ESCHENBACH, B. 29, 385). — Krystalle. Schmilzt gegen  $194^\circ$  unter Bräunung. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich anscheinend beim Umkrystallisieren.

**4.4'-Diisopropyl-benzil-bis-phenylhydrazon, Cuminil-phenylosazon, Cuminil-osazon**  $C_{32}H_{34}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2)-]_2$ . *B.* Durch Oxydation des Cuminol-phenylhydrazons (S. 142) in alkoholisch-alkalischer Lösung mittels Durchleitens von Luft oder aus Cuminil (Bd. VII, S. 778) und salzsaurem Phenylhydrazin (BILTZ, WIENANDS, A. 308, 3. 4). — Blaßgelbe Kryställchen (aus Chloroform und Alkohol). F:  $253^\circ$  (geringe Zers.); unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in heißem Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester (B., W.). Färbt sich im direkten Sonnenlichte hellziegelrot, wird aber im Dunkeln wieder farblos (B., W.). Über das phototropische Verhalten vgl. ferner STOBBE, A. 359, 46. — Läßt sich weder durch Erhitzen für sich noch mit hochsiedenden Lösungsmitteln in ein höher schmelzendes Isomeres umlagern (B., W.).

**Anthrachinon-(1.4)-imid-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_{14}H_9:NH$ . Vgl. hierzu 4-Benzolazo-anthramin-(1)  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{14}H_9 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2182.

**Anthrachinon-(9.10)-mono-phenylhydrazon, Anthrachinon-mono-phenylhydrazon** bzw. **ms-Benzolazo-anthranol**  $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4$



bezw.  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} C(N:N \cdot C_6H_5) \\ C(OH) \end{array} \right\} C_6H_4$ ). *B.* Aus Anthranol (Bd. VII, S. 473) in wäßrig-alkoholischer Kalilauge und salzsaurer Benzoldiazoniumchloridlösung (KAUFLEDER, SUCHANNEK, *B.* 40, 521). Aus ms.ms-Dibrom-anthron (Bd. VII, S. 476) und Phenylhydrazin in Benzol (K., S., *B.* 40, 523). — Brauntichig rote Nadeln (aus Alkohol), rote Nadeln (aus Toluol), F: 182° bis 183° (korr.); schwer löslich in Äther und heißem Ligroin, in der Wärme sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Die Lösungen sind orange bis rotbraun gefärbt. — Gibt man zu der Lösung in Alkohol oder Aceton Kalilauge, so entsteht die tiefblaue, dunkelrot fluoreszierende Lösung des Kaliumsalzes, aus der sich das Salz als dunkles Pulver teilweise abscheidet; bei starker Verdünnung der Lösung des Kaliumsalzes wird dieses hydrolytisch gespalten. Anthrachinonmonophenylhydrazon wird beim Kochen in alkoh. Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Anthrachinon und Phenylhydrazin gespalten.

**Anthrachinon-imid-phenylhydrazon** bezw. **ms-Benzolazo-anthramin**  $C_{20}H_{15}N_3 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} C(N:NH \cdot C_6H_5) \\ C(NH) \end{array} \right\} C_6H_4$  bezw.  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} C(N:N \cdot C_6H_5) \\ C(NH_2) \end{array} \right\} C_6H_4$ . *B.* Aus Mesoanthramin (Bd. VII, S. 474) in Alkohol durch Zusatz einer alkoh. Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (KAUFLEDER, SUCHANNEK, *B.* 40, 526). — Hellbraune Krystalle (aus Toluol). F: 182—184°. Schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Toluol. Wird durch Kochen mit 3%iger alkoholischer Salzsäure in Anthrachinon (Bd. VII, S. 781), Phenylhydrazin und Ammoniak gespalten. —  $C_{20}H_{15}N_3 + HCl$ . Rote Krystalle mit grünem Reflex. Zersetzt sich in warmem Wasser. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin.

**Phenanthrenchinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{14}H_8 : O$ . Vgl. hierzu 10-Benzolazo-phenanthrol-(9)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{14}H_8 \cdot OH$ , Syst. No. 2121.

**3-Oxo-1-phenylhydrazono-2-phenyl-hydrinden**,  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -phenyl-hydrinden-mono-phenylhydrazon  $C_{21}H_{16}ON_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} CO \\ C(N:NH \cdot C_6H_5) \end{array} \right\} CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -phenyl-hydrinden (Bd. VII, S. 808) und überschüssigem Phenylhydrazin beim Erwärmen auf dem Wasserbade (NATHANSON, *B.* 26, 2578). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol oder Eisessig). F: 170—174°.

$\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-äthylen-bis-phenylhydrazon  $C_{28}H_{24}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH = ]_2$ . *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\beta$ -dibenzoyl-äthan (Bd. VII, S. 774) beim Kochen mit Phenylhydrazin (R. MEYER, MARX, *B.* 41, 2470). — Gelbe Flocken (aus Alkohol). Erweicht bei 60°. Zersetzt sich bei ca. 100°. Konz. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in Blaugrün umschlägt.

**3-Oxo-1-phenylhydrazono-2-o-tolyl-hydrinden**,  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -o-tolyl-hydrinden-mono-phenylhydrazon  $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} CO \\ C(N:NH \cdot C_6H_5) \end{array} \right\} CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -o-tolyl-hydrinden (Bd. VII, S. 814) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (GOLDBERG, *B.* 33, 2820). — Gelbe Krystalle. F: 173—174°.

**3-Oxo-1-phenylhydrazono-2-m-tolyl-hydrinden**,  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -m-tolyl-hydrinden-mono-phenylhydrazon  $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} CO \\ C(N:NH \cdot C_6H_5) \end{array} \right\} CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -m-tolyl-hydrinden (Bd. VII, S. 814) mit salzsaurem Phenylhydrazin (BRAUN, *B.* 28, 1388). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167° bis 168°. Sehr leicht löslich in Benzol.

**Mono-phenylhydrazon des 4-[ $\beta$ -p-Toluyll-vinyl]-benzaldehyds**  $C_{23}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Aus 4-[ $\beta$ -p-Toluyll-vinyl]-benzaldehyd (Bd. VII, S. 817) beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung unter Zusatz von Essigsäure (v. LENDENFELD, *M.* 27, 976). — Rote Nadeln (aus Benzol + Xylol). Schmilzt unscharf bei 224°.

**Retenchinon - mono - phenylhydrazon**  $C_{24}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{14}H_6(CH_3) [CH(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu Benzolazo-oxy-reten  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{14}H_6(CH_3) [CH(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2121.

<sup>1)</sup> Zur Frage der Konstitution vgl. nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] K. H. MEYER, ZAHN, *A.* 396, 152.

**5-Phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentandions-(4.5) bzw. des 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-ons-(5)** (vgl. Bd. VII, S. 820)  
 $C_{25}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} CH \cdot C_6H_5 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{l} C(OH) = C \cdot C_6H_5 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$   
 Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 244° (Zers.) (GRAY, Soc. 95. 2147).

**Diphensuccindion-bis-phenylhydrazon**  $C_{28}H_{22}N_4 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \diagdown \\ \diagdown CH \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \diagup \end{array} C_6H_4$ . B. Beim Versetzen einer heißen essigsäuren Lösung von Diphensuccindion (Bd. VII, S. 823) mit Phenylhydrazin (ROSER, A. 247, 156). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 260—270°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

**4-[2.4-Dinitro-benzyl]-naphthochinon-(1.2)-phenylhydrazon-(1)**  $C_{23}H_{16}O_5N_4 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C[CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2] : CH \diagdown \\ \diagdown C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \diagup \end{array} CO$ . Vgl. hierzu 1-Benzolazo-4-[2.4-dinitro-benzyl]-naphthol-(2)  
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C[CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2] : CH \diagdown \\ \diagdown C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \diagup \end{array} \cdot OH$ , Syst. No. 2121.

**3-Oxo-1-phenylhydrazono-2-o-xylylen-hydrinden,  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -o-xylylen-hydrinden-mono-phenylhydrazon**  $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \diagup \end{array} C \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \diagup \\ CH_2 \end{array} C_6H_4$ .  
 B. Aus  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -o-xylylen-hydrinden (Bd. VII, S. 824) in Essigester und essigsäurem Phenylhydrazin, neben dem Bis-phenylhydrazon (s. u.) (FECHT, B. 40, 3891). — Gelb. F: 177°.

**1.3-Bis-phenylhydrazono-2-o-xylylen-hydrinden,  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -o-xylylen-hydrinden-bis-phenylhydrazon**  $C_{29}H_{24}N_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \diagdown \\ \diagdown C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \diagup \end{array} C \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \diagup \\ CH_2 \end{array} C_6H_4$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. — Braun. F: 225° (FECHT, B. 40, 3891).

**1.2-Dibenzoyl-benzol-bis-phenylhydrazon**  $C_{35}H_{26}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)]_2 C_6H_4$ .  
 B. Aus 1.2-Dibenzoyl-benzol (Bd. VII, S. 828) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (GUYOT, CATEL, C. r. 140, 1350; Bl. [3] 35, 1138). — Gelbes krystallinisches Pulver. F: 165°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

**2-Benzoyl-fluorenon-mono-phenylhydrazon**  $C_{26}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{20}H_{12}O$ .  
 B. Beim Kochen von 2-Benzoyl-fluorenon (Bd. VII, S. 834) mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (FORTNER, M. 23, 928). — Tiefcitronengelbe Nadeln (aus 96%igem Alkohol). F: 183°.

**2-Benzoyl-fluorenon-bis-phenylhydrazon**  $C_{32}H_{24}N_4 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_4 \end{array}$ . B. Durch Kochen einer Lösung von 2-Benzoyl-fluorenon (Bd. VII, S. 834) in Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (F., M. 23, 927). — Gelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 83°.

**4-Benzoyl-fluorenon-mono-phenylhydrazon**  $C_{26}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{20}H_{12}O$ .  
 B. Aus 4-Benzoyl-fluorenon (Bd. VII, S. 834) durch Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (GÖTZ, M. 23, 36). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol mit etwas Chloroform). F: 171—173°.

**4-p-Toluyyl-fluorenon-mono-phenylhydrazon**  $C_{27}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{21}H_{14}O$ .  
 B. Aus 3 g 4-p-Toluyyl-fluorenon (Bd. VII, S. 835), 6 g salzsaurem Phenylhydrazin und 8 g Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (PICK, M. 25, 983). — Gelbe Flocken. Zersetzt sich bei 82°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**$\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-styrol-mono-phenylhydrazon**  $C_{28}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ <sup>1)</sup>. B. Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-styrol (F: 129°) (Bd. VII, S. 835) in Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100°, neben anderen Produkten (JAPP, KLINGEMANN, Soc. 57, 709; K., A. 269, 108). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 173—174°.

<sup>1)</sup> Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, G. 44 II, 91 als 1.3.4- oder 1.3.5-Triphenyl-5-benzoyl-pyrazolin aufgefaßt.



Methylphenylhydrazinsulfat und Natriumacetat in Wasser (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3003). — Orangegelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 137°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln und in Alkalien. — Wird, in Aceton gelöst, durch konz. Salzsäure in Hydroxylamin und  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril (Syst. No. 2049) zerlegt.

**1.3-Bis-phenylhydrazon-2-methylphenylhydrazon des Propanon-(2)-dials-(1.3),  $\alpha,\gamma$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -methylphenylhydrazono-propan**  $C_{22}H_{22}N_6 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus dem 1.3-Bis-phenylhydrazon des Propanon-(2)-dials-(1.3) und Methylphenylhydrazin bei 130° (v. PECHMANN, VANINO, *B.* 27, 221). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 192—193°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**2-Phenylhydrazon des Butandion-(2.3)-als-(1),  $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono-butan (Benzolazo-acetessigaldehyd)**  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CHO) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei allmählichem Versetzen einer eiskalten Lösung des Natriumsalzes des Acetessigaldehyds (Bd. I, S. 767) mit einer verd. Benzoldiazoniumchloridlösung (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1699). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 118°.

**1.2-Bis-phenylhydrazon des Butandion-(2.3)-als-(1),  $\gamma$ -Oxo- $\alpha,\beta$ -bis-phenylhydrazono-butan**  $C_{16}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung des 2-Phenylhydrazons des Butandion-(2.3)-als-(1) mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1700). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Geht durch Kochen mit Eisessig in 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazol (Syst. No. 3784) über.

**1.2- oder 1.3-Bis-phenylhydrazon des 4.4-Dichlor-butandion-(2.3)-als-(1),  $\delta,\delta$ -Dichlor- $\gamma$  oder  $\beta$ -oxo- $\alpha,\beta$ - oder  $\alpha,\gamma$ -bis-phenylhydrazono-butan**  $C_{16}H_{14}ON_4Cl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CHCl_2$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CHCl_2$ . *B.* Beim Aufkochen einer alkoh. Lösung von symm. Tetrachlordiacetyl (Bd. I, S. 774) mit überschüssigem Phenylhydrazin (LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 95; LEVY, WITTE, *A.* 254, 88). — Orangerote Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Bräunung bei 180°; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in (siedendem) absolutem Alkohol, löslich in heißem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol (L., J.).

**1.2- oder 1.3-Bis-phenylhydrazon des 4.4-Dibrom-butandion-(2.3)-als-(1),  $\delta,\delta$ -Dibrom- $\gamma$  oder  $\beta$ -oxo- $\alpha,\beta$ - oder  $\alpha,\gamma$ -bis-phenylhydrazono-butan**  $C_{16}H_{14}ON_4Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CHBr_2$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CHBr_2$ . *B.* Beim Aufkochen einer alkoh. Lösung von symm. Tetrabromdiacetyl mit überschüssigem Phenylhydrazin (KELLER, *B.* 23, 36). — Zinnoberrote Krystalle (aus Benzol). Bräunt sich bei 185° und schmilzt gegen 190° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, löslich in Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol.

**3-Phenylhydrazon des Pentantrions-(2.3.4),  $\beta,\delta$ -Dioxo- $\gamma$ -phenylhydrazono-pentan (Benzolazo-acetylaceton)**  $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen der wäbr. Lösungen von Acetylacetonnatrium und Benzoldiazoniumchlorid (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1702). — *Darst.* Man vermischt eine Lösung von 40 g Acetylaceton in Wasser mit einer kaltgesättigten Lösung von 210 g Natriumacetat, gibt eine aus 37 g Anilin bereitete Benzoldiazoniumchloridlösung hinzu und läßt bei 0° stehen (BÜLOW, SCHLOTTERBECK, *B.* 35, 2188). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 90° (BE., C.). Löslich mit gelber Farbe in Natronlauge, sowie in konz. Schwefelsäure; zeigt die BÜLOWsche Reaktion nicht (BÜ., SCH.). — Zersetzt sich beim Kochen mit 15%iger Natronlauge in eine Verbindung  $C_{15}H_{16}O_4$  vom Schmelzpunkt 186° und Anilin (BÜ., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 4-Benzolazo-1-phenyl-3.5-dimethylpyrazol (BE., C.; BÜ., SCH.).

**2.4-Bis-phenylhydrazon des Pentantrions-(2.3.4),  $\gamma$ -Oxo- $\beta,\delta$ -bis-phenylhydrazono-pentan**  $C_{17}H_{18}ON_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3)]_2CO$ . Zur Konstitution vgl. F. SACHS, RÖHMER, *B.* 35, 3308. — *B.* Aus Phenylhydrazin in wäbriger oder essigsaurer Lösung und Pentantrion in wäbrig-alkoholischer Lösung (F. S., BARSCHALL, *B.* 34, 3053). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (Zers.) (F. S., B.). Sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser (F. S., R.). — Reagiert weder mit Phenylhydrazin noch mit Semicarbazid (F. S., R.).

**2.4-Bis-methylphenylhydrazon des Pentantrions-(2.3.4),  $\gamma$ -Oxo- $\beta,\delta$ -bis-methylphenylhydrazono-pentan**  $C_{19}H_{22}ON_4 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(CH_3)]_2CO$ . *B.* Aus Pentantrion in Eisessig und überschüssigem Methylphenylhydrazin (F. SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 2730). — Gelbe Rhomben (aus Aceton). Schmilzt bei 126° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

**Tris-phenylhydrazon des 2.3-Dibrom-2-methyl-pentanon-(4)-dials-(1.5) (?),  $\beta,\gamma$ -Dibrom- $\alpha,\delta,\epsilon$ -tris-phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-pentan (?)**  $C_{24}H_{24}N_6Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (?). *B.* Aus dem Tris-phenyl-



**5-Methyl-2-formyl-p-quinon-phenylhydrazon-(4)**  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(CHO) : O$ . Vgl. hierzu 5-Benzolazo-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(CHO) \cdot OH$ , Syst. No. 2137.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-propan (Benzolazo-benzoyl-acetaldehyd)**  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoyl-acetaldehyds (Bd. VII, S. 679) und Benzoldiazoniumchlorid (BEYER, CLAISEN, *B.* **21**, 1704). — Rote Prismen (aus Alkohol). *F.*: 103°.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-butan (Benzolazo-benzoyl-aceton)**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoyl-acetons (Bd. VII, S. 680) und Benzoldiazoniumchlorid (BEYER, CLAISEN, *B.* **21**, 1705). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). *F.*: 99° (BE., CL.). — Beim Versetzen der alkoh. Lösung mit alkalisch gemachter Benzoldiazoniumsalzlösung bei 0° entsteht Benzoylformazan  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (BAMBERGER, WITTER, *J. pr.* [2] **65**, 142).

**$\alpha,\beta$ -Dioxo- $\gamma$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-butan**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf Methyl-phenyl-triketon (Bd. VII, S. 864) oder dessen Hydrat in der Kälte (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3316). — Dunkelrote Prismen (aus Methylalkohol). *F.*: 167°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert mit o-Phenylendiamin das Phenylhydrazon des 3-Phenyl-2-acetyl-chinoxalins (Syst. No. 3573).

**1,3-Dioxo-2-phenylhydrazono-hydrinden, Triketohydrinden- $\beta$ -phenylhydrazon ( $\beta$ -Benzolazo- $\alpha,\gamma$ -diketo-hydrinden)**  $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 5 g  $\alpha,\gamma$ -Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) in möglichst wenig verd. Natron mit Natriumacetat und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (W. WISLIGENUS, REITZENSTEIN, *A.* **277**, 363). — Orangegelbe Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: 190°. Ziemlich löslich in Äther und Alkohol; löslich in Natronlauge; die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch  $K_2Cr_2O_7$  tiefblau gefärbt. —  $NaC_{15}H_9O_2N_2$  (bei 107°). Nadeln.

**$\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -acetyl-hydrinden-mono-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) > CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -acetyl-hydrinden (Bd. VII, S. 868) in Benzol mit Phenylhydrazin (SCHWERIN, *B.* **27**, 106). — Weiße Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 184—185°.

**4-Phenylhydrazon des 1-Phenyl-cyclohexantrions-(3.4.5) (Benzolazo-phenyl-dihydroresorcin)**  $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenyl-dihydroresorcin (Bd. VII, S. 706), gelöst in Soda, und Benzoldiazoniumchlorid (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 308). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 172°. Löslich in Alkalien.

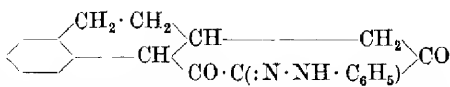
**3,5-Dioxim-4-phenylhydrazon des 1-Phenyl-cyclohexantrions-(3.4.5)**  $C_{18}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \\ C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung des 4-Phenylhydrazons des 1-Phenyl-cyclohexantrions-(3.4.5) mit einer wäbr. Lösung von überschüssigem Hydroxylamin (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 309). — Gelbes Pulver; Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 228° unter Zersetzung.

**2-Propionyl-naphthochinon-(1.4)-phenylhydrazon-(4)**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(CO \cdot C_2H_5) : O$ . Vgl. hierzu 4-Benzolazo-2-propionyl-naphthol-(4)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(CO \cdot C_2H_5) \cdot OH$ , Syst. No. 2137.

**4-Phenylhydrazon des 1-Methyl-5-phenyl-2-äthylon-cyclopenten-(5)-dions-(3.4)**  $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CO \text{---} CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ C(C_6H_5) : C \cdot CH_3 \end{smallmatrix} >$ . *B.* Aus 1-Methyl-5-phenyl-2-äthylon-cyclopenten-(5)-dion-(3.4) (Bd. VII, S. 870) in Methylalkohol mit einer Lösung von Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 686). — Gelbe Platten (aus Alkohol). *F.*: ca. 169—171° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, leicht in heißem Alkohol; unlöslich in Alkali, löslich in Schwefelsäure mit tieferer Farbe.

**2.4-Dioxo-3-phenylhydrazono-phen-anthrenoktahydrind** (Benzolazo-diketookta-hydrophenanthren)  $C_{26}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel (bzw. desmorphe Formen).

*B.* Aus 2.4-Diketo-oktahydrophenanthren (Bd. VII, S. 735) und Benzoldiazoniumchlorid (RABE, *B.* 31, 1901). — Orangefarbene Krystallkugeln (aus Alkohol). *F*: 156°. Schwer löslich in verd. Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.



**$\beta,\gamma$ -Dioxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan (?)**  $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 (?)$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Diphenyltriketon (Bd. VII, S. 871) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, beide gelöst in verd. Alkohol (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* 23, 3382). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). Schmilzt gegen 135°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol. — Überschüssiges Phenylhydrazin erzeugt 4-Benzolazo-1.3.5-triphenyl-pyrazol (Syst. No. 3784).

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan (Benzolazo-dibenzoylmethan)**  $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer kalt gehaltenen Lösung des Natriumsalzes des Dibenzoylmethans (Bd. VII, S. 769) mit einer verdünnten Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1703). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). *F*: 153—154°. Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 120—125° 4-Benzolazo-1.3.5-triphenyl-pyrazol (Syst. No. 3784).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha,\gamma$ -bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-nitro-phenyl]-propan**  $C_{27}H_{21}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxo- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-nitro-phenyl]-propan (Bd. VII, S. 871) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol (WIELAND, BLOCH, *B.* 37, 1533). — Ziegelrote Nadelchen (aus Eisessig). *F*: 219°. Gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Blaufärbung.

**2-[ $\beta$ -Benzoyl-vinyl]-p-chinon-phenylhydrazon-(4)**  $C_{27}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5) : O$ . Vgl. hierzu 5-Benzolazo-2-oxy-chalkon  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot OH$ , Syst. No. 2137.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha,\delta$ -diphenyl-butan ( $\omega$ -Benzolazo- $\omega$ -phenacetyl-acetophenon)**  $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\omega$ -Phenacetyl-acetophenon (Bd. VII, S. 773) durch Einw. von Benzoldiazoniumchloridlösung in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GROTHOWSKY, *B.* 34, 1485). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 119—120°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die leicht durch Reduktionsmittel, nicht aber durch Oxydationsmittel verschwindet.

**2-Methyl-6-[ $\beta$ -benzoyl-vinyl]-p-chinon-phenylhydrazon-(4)**  $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5) : O$ . Vgl. hierzu 5-Benzolazo-2-oxy-3-methyl-chalkon  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot OH$ , Syst. No. 2137.

**1.3-Bis-phenylhydrazono-2-[ $\alpha$ -phenylhydrazono-benzyl]-hydrinden,  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -benzoyl-hydrinden-tris-phenylhydrazon**  $C_{34}H_{28}N_6 =$

$C_6H_4 < C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) > CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . *B.* Man löst  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -benzoyl-hydrinden (Bd. VII, S. 874) in heißem Benzol und versetzt unter Umschütteln mit mehr als der theoretischen Menge Phenylhydrazin (SCHWERIN, *B.* 27, 108). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 163—167°.

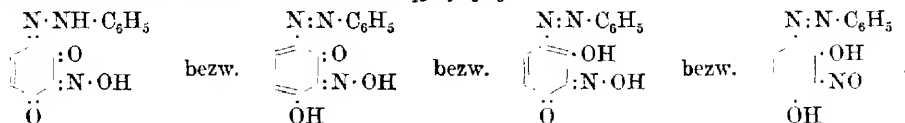
**4-Phenylhydrazon des 1.3-Diphenyl-cyclopentantrions-(2.4.5)**  $C_{23}H_{18}O_2N_2 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{l} \text{CH}(C_6H_5) \cdot CO \\ \text{CO} \text{-----} \text{CH} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . *B.* Beim Versetzen einer in der Wärme bereiteten möglichst konzentrierten methylalkoholischen Lösung von 1.3-Diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5) (Bd. VII, S. 875) mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 261). — Eigelbe Blättchen oder flache Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 181—182°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblutroter Farbe.

**Bindon-mono-phenylhydrazon**  $C_{24}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_8H_{10}(:O)_2$ . *B.* Aus Bindon (Bd. VII, S. 876) und Phenylhydrazin in Eisessig (HOYER, *B.* 34, 3269). — Rote Nadeln. *F*: 236° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, unlöslich in kaltem Eisessig; löslich in Alkali mit orangegelber Farbe.

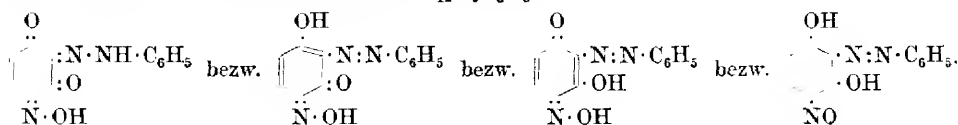
$\alpha,\beta,\gamma$ -Tribenzoyl-propan-mono-phenylhydrazon  $C_{30}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N :$   
 $C(C_6H_5)_3 \cdot C_3H_5(CO \cdot C_6H_5)_2$ . B. Beim kurzen Erwärmen von  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tribenzoyl-propan (Bd. VII,  
 S. 878) mit Phenylhydrazin (EMERY, B. 24, 602). — Kolophoniumähnliche Masse. F: 57—60°.

5-Oxim-3-phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6) bzw. 6-Benzol-  
 azo-3-oxy-o-chinon-oxim-(2) bzw. 4-Benzolazo-3-oxy-o-chinon-oxim-(2) bzw.  
 4-Benzolazo-2-nitroso-resorcin  $C_{12}H_9O_3N_3 =$



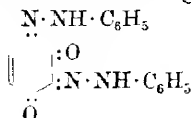
B. Man versetzt die Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Benzolazo-resorcin (Syst. No. 2126) in verd. Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und gießt das Gemisch unter Kühlung in verd. Schwefelsäure (v. KOSTANECKI, B. 21, 3109; D. R. P. 46479; *Frdl.* 2, 330). — Bräunlich-rote Blättchen (aus Alkohol). Verpufft bei 168°. Sehr schwer löslich in Äther, wenig in heißem Wasser, leicht in Benzol und noch leichter in Chloroform. — Wird von Zinn und Salzsäure in Anilin und 2.4-Diamino-resorcin zerlegt. Färbt mit Eisensalzen gebeizte Zeuge intensiv olivgrün.

6-Oxim-4-phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6) bzw. 3-Benzol-  
 azo-4-oxy-o-chinon-oxim-(1) bzw. 3-Benzolazo-2-oxy-p-chinon-oxim-(1) bzw.  
 2-Benzolazo-4-nitroso-resorcin  $C_{12}H_9O_3N_3 =$

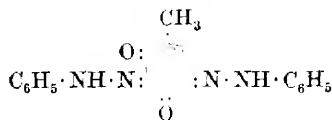


B. Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 4-Nitroso-resorcin (Bd. VIII, S. 235) in Soda (v. KOSTANECKI, B. 21, 3112; D. R. P. 46479; *Frdl.* 2, 330). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich unter Schwärzung bei 225°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. — Wird von Zinn und Salzsäure in Anilin und 2.4-Diamino-resorcin zerlegt. Färbt schwächer als die isomere Verbindung. Mit Eisensalzen gebeizte Zeuge werden hellolivgrün gefärbt.

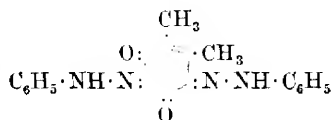
3.5-Bis-phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-  
 tetrons-(3.4.5.6)  $C_{18}H_{14}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel.  
 Vgl. hierzu 2.4-Bis-benzolazo-resorcin  $(C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_2$   
 (OH)<sub>2</sub>, Syst. No. 2126.



3.5-Bis-phenylhydrazon des 1-Methyl-  
 cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6)  $C_{19}H_{16}O_2N_4$ , s.  
 nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 3.5-Bis-benzol-  
 azo-2.4-dioxy-toluol  $(C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$ ,  
 Syst. No. 2126.



3.5-Bis-phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-  
 cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6)  $C_{20}H_{18}O_2N_4$ , s.  
 nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 4.6-Bis-benzolazo-  
 3.5-dioxy-o-xylol  $(C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6(CH_3)_2(OH)_2$ ,  
 Syst. No. 2126.



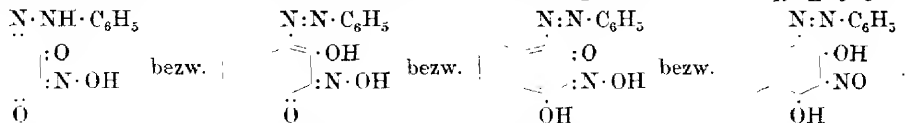
1.3.4-Trioxo-2-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bzw. 3-Benzol-  
 azo-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bzw. 3-Benzolazo-4-oxy-naphthochinon-(1.2)  
 $C_{16}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CO} \end{array}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \end{array}$  bzw.

$C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C(OH)} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array}$ . B. Beim Versetzen einer schwach essigsauren Lösung des  
 Natriumsalzes des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit einer überschüssiges  
 Natriumacetat enthaltenden Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in der Kälte (KEHRMANN,



GOLDENBERG, *B.* 30, 2127). — Ziegelrote Nadelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 225—226° unter Zersetzung. Kaum löslich in Alkohol und Äther. Bei der Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub entsteht 3-Amino-2-oxynaphthochinon-(1.4). —  $NH_4C_{16}H_9O_3N_2$ . Dunkelviolettbraune Nadelchen. Schmilzt bei 215—217° unter Zersetzung. —  $AgC_{16}H_9O_3N_2$ . Schwarzer Niederschlag.

**2.4-Dioxo-3-oximino-1-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)** bzw. **4-Benzolazo-3-oxynaphthochinon-(1.2)-oxim-(2)** bzw. **4-Benzolazo-1-oxynaphthochinon-(2.3)-oxim-(2)** bzw. **4-Benzolazo-2-nitroso-naphthoresorcin**  $C_{16}H_{11}O_3N_3 =$



*B.* Aus Benzolazo-naphthoresorcin (Syst. No. 2129), gelöst in wenig Natronlauge, mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und verd. Salzsäure (v. KOSTANECKI, *B.* 22, 3165). — Braunrote Blättchen (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei 175°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig; unlöslich in Alkalien. — Wird von Zinn und Salzsäure in Anilin und 3-Amino-2-oxynaphthochinon-(1.4) (Bd. XIV, S. 259) übergeführt.

**Monoxim - 2 - phenylhydrazon des 1.2.3.4 - Tetraoxo - naphthalin - tetrahydrids-(1.2.3.4)**  $C_{16}H_{11}O_3N_3 = C_{10}H_4(:O)_2(:N \cdot OH):N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem 1.3.4-Trioxo-2-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) [3-Benzolazo-oxynaphthochinon, S. 183] durch Oximierung (KEHRMANN, GOLDENBERG, *B.* 30, 2127). — Schwefelgelbes Krystallpulver. Wenig löslich in Alkohol.

**2.4-Dioxo-1.3-bis-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)**  $C_{22}H_{16}O_2N_4$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ \text{CO} \end{array} \text{-----} \begin{array}{l} \text{C}(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \text{C} \end{array}$  Vgl. hierzu 2.4-Bis-benzolazo-1.3-dioxy-naphthalin (2.4-Bis-benzolazo-naphthoresorcin)  $(C_6H_5 \cdot N:N)_2C_{10}H_4(OH)_2$ , Syst. No. 2129.

**2.6-Dioxo-1.5-bis-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.5.6)**  $C_{22}H_{16}O_2N_4$  —  $HC \equiv CH \text{-----} C:C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO$  Vgl. hierzu 1.5-Bis-benzolazo-2.6-dioxy-naphthalin  $(C_6H_5 \cdot N:N)_2C_{10}H_4(OH)_2$ , Syst. No. 2129.

**Dinaphthyl - (2.2') - dichinon - (1.4;1'.4') - bis - phenylhydrazon - (4.4')**  $C_{32}H_{22}O_2N_4 =$   
 $\left[ C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{-----} \text{C} \\ \text{C}(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH \end{array} \right]_2$  Vgl. hierzu 4.4'-Bis-benzolazo-1.1'-dioxy-dinaphthyl-(2.2')  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_5$ , Syst. No. 2130.

**3.5-Bis-phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-cyclohexanpentons-(2.3.4.5.6) (Bis-benzolazo-filicinsäure)**  $C_{20}H_{18}O_3N_4 = (CH_3)_2C < \begin{array}{l} CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \end{array} > CO$ . *B.* Aus Filicinsäure (Bd. VII, S. 856) und Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) in alkoh. Lösung (BOEHM, *A.* 318, 242). Beim Digerieren von Bis-benzolazo-methylendilicinsäure (Methylen-bis-benzolazo-filicinsäure) (S. 185) mit Diazoaminobenzol in Alkohol (*B.*, *A.* 329, 298). — Rote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 209°; leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol (*B.*, *A.* 318, 242).

**5-Phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-3-[butylon-(3')]-cyclohexantetrans-(2.4.5.6) (Benzolazo - butyrylfilicinsäure, „Benzolazo - filicinsäurebutanon“)**  $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C < \begin{array}{l} CO \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \\ CO \end{array} > CO$ . *B.* Aus 1,8 g Butyrylfilicinsäure (Filicinsäurebutanon, Bd. VII, S. 885) und 3,2 g Diazoaminobenzol, gelöst in je 20 cem Alkohol (BOEHM, *A.* 318, 241). Bei der Einw. von Diazoaminobenzol auf Albaspidin (Bd. VII, S. 910) in Alkohol (*B.*, *A.* 318, 304). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 137°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln in der Wärme außer in Wasser. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung rotbraun.

**1.3.5 - Tris - phenylhydrazon des Cyclohexanhexons, symm. Trichinoyl - tris-phenylhydrazon**  $C_{24}H_{18}O_3N_6 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N)_3C_6(:O)_3$ . Vgl. hierzu Tris-benzolazo-phloroglucin  $(C_6H_5 \cdot N:N)_3C_6(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

**1.3.5.7-Tetrakis-phenylhydrazon des Heptanpenton-(2.3.4.5.6)-dials-(1.7) (P),  $\beta,\delta,\zeta$ -Trioxo- $\alpha,\gamma,\epsilon,\eta$ -tetrakis-phenylhydrazono-heptan(P) (Tetrakis-benzolazo-diacetyl-aceton?)**  $C_{31}H_{26}O_3N_8 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2 CO(?)]$ . *B.* Beim Eintragen von 4 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Diacetyl-aceton (Bd. I, S. 808) in Wasser unter Kühlung und Fällen bei 0° mit Soda (FEIST, BELART, *B.* 28, 1826). — Dunkelrotbraune Nadelchen (aus heißem Alkohol). F: 152°.

**Bis-[2.4.6-trioxo-5-phenylhydrazono-3.3-dimethyl-cyclohexyl]-methan (Bis-benzolazo-methylendifilicinsäure, Methylen-bis-benzolazofilicinsäure)**  $C_{29}H_{28}O_6N_4 = [OC \begin{array}{c} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{C(:N:NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{)} \end{array} \text{CO}] \text{CH}_2$ . *B.* Aus Methylen-di-filicinsäure (Bd. VII, S. 908) und 2 Mol.-Gew. Diazoaminobenzol beim Erwärmen in Alkohol (BOEHM, *A.* 329, 297). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 223—224°. Sehr wenig löslich.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**Glykolaldehyd-phenylhydrazon**  $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Entsteht neben Glyoxal-phenylosazon (S. 154), wenn man 1 l 2 $\frac{1}{2}$ %ige Formaldehydlösung mit 10 g Calciumcarbonat unter Rückfluß so lange kocht, bis etwa die Hälfte des Formaldehyds umgesetzt ist, und das Glykolaldehyd enthaltende Reaktionsprodukt nach Entfernung des überschüssigen Formaldehyds mit Phenylhydrazin versetzt (H. EULER, A. EULER, *B.* 39, 50). — Farblose Schuppen. F: ca. 162°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

**Phenoxyacetaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 151)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . Hellgelbe Prismen (aus Alkohol); F: 86° (POMERANZ, *M.* 15, 744).

**m-Kresoxyacetaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 378)  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol, Petroläther oder Benzol); F: 72° (HESSE, *B.* 30, 1441).

**p-Kresoxyacetaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 396)  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Alkohol, Petroläther oder Benzol); F: 106° (HESSE, *B.* 30, 1440; 31, 601 Anm.), 111° (STOERMER, *B.* 30, 1704). Färbt sich an der Luft bald rötlich (St.).

**3.4-Dimethyl-phenoxyacetaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 481)  $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Weißgelbe Blättchen, die sich an der Luft braunrot färben; F: 68°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (STOERMER, *B.* 30, 1707).

**2.4-Dimethyl-phenoxyacetaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 487)  $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . F: 91—92° (STOERMER, *B.* 30, 1708).

**$\beta$ -Naphthoxyacetaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 643)  $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . Weiße Krystalle, die sich an der Luft bald bräunen; F: 145° (STOERMER, *B.* 30, 1702).

**[ $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -oxy-äthyliden]-phenylhydrazin**  $C_8H_8O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$  s. S. 322.

**$\alpha$ -Oxy-propionaldehyd-phenylhydrazon, Milchsäurealdehyd-phenylhydrazon**  $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Bei längerem Stehen von Milchsäurealdehyd (Bd. I, S. 819) auf Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (WOHL, *B.* 41, 3611). — Prismatische Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 93°.

**Oxyaceton-phenylhydrazon, Acetol-phenylhydrazon**  $C_8H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei längerem Stehen von Acetol (Bd. I, S. 821) mit Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (NEF, *A.* 335, 253). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 97—98° (WOHL, *B.* 41, 3611). 98° (KLING, *C. r.* 133, 231; *A. ch.* [8] 5, 494 Anm.), 100° bis 102° (PINKUS, *B.* 31, 36), 106° (NEF). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol (P.).

**Methoxyaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 822)  $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . Gelbes Öl, das sich beim Erhitzen zersetzt; siedet bei 24 mm Druck gegen 186° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Benzol (LEONARDI, DE FRANCHIS, *G.* 33 I, 320). — Beim Erhitzen mit überschüssigem salzsauren Phenylhydrazin, Natriumacetat und 60%igem Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade wurde ein bei 82—83° schmelzendes Methoxymethylindol (Syst. No. 3113) neben einem gelben, unbeständigen Körper erhalten.

**Äthoxyaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 822)  $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Schwach gelbliches Öl, das sich an der Luft bräunt; wird bei  $-17^\circ$  nicht fest; Kp:  $267^\circ$  (Zers.), Kp<sub>16</sub>:  $165^\circ$ ; unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (FITTIG, ERLÉNBACH, *B.* 21, 2649; E., *A.* 269, 24). — Zerfällt beim Erwärmen mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Natriumacetat, etwas Kochsalz und etwas Essigsäure auf  $80-90^\circ$  in Ammoniak und ein bei  $143,5^\circ$  schmelzendes Äthoxymethylindol (Syst. No. 3113) (F., E.; E.).

**Phenoxyaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 151)  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . Zerfließliche, weiße, bläulich fluorescierende Blättchen (aus Methylalkohol) (STOERMER, *B.* 28, 1253).

**2-Nitro-phenoxyaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 219)  $C_{15}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Gelbe, zersetzliche Blättchen; F:  $101^\circ$ ; löslich in Äther und warmem Alkohol (STOERMER, BROCKERHOF, *B.* 30, 1635).

**4-Nitro-phenoxyaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 233)  $C_{15}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Intensiv gelbe Nadelchen (aus Alkohol); F:  $140^\circ$  (St., *B.* 30, 1633).

**p-Kresoxyaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 396)  $C_{18}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . F:  $90^\circ$  (STOERMER, *A.* 312, 289; vgl. HERMES, Dissertation [Rostock 1901], S. 18).

**$\beta$ -Naphthoxyaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 643)  $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . Blättchen; F:  $154^\circ$  (STOERMER, *A.* 312, 312).

**[1 - Nitro - naphthyl - (2)] - oxyaceton - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 654)  $C_{19}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$ . Gelbe zersetzliche Blättchen; F:  $120^\circ$  (STOERMER, FRANKE, *B.* 31, 759).

**2-Oxy-phenoxyaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 774)  $C_{15}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . F:  $113^\circ$  (MOUREU, *C. r.* 128, 434).

**2-Methoxy-4-propenyl-phenoxyaceton-phenylhydrazon, Isoeugenolacetonyl-äther-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 958)  $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Weiße Nadeln (aus Methylalkohol); F:  $145^\circ$  (EINHORN, v. HOFÉ, *B.* 27, 2465).

**2-Methoxy-4-allyl-phenoxyaceton-phenylhydrazon, Eugenolacetonyläther-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 965)  $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Weiße Nadeln (aus Methylalkohol); F:  $93^\circ$  (EINHORN, v. HOFÉ, *B.* 27, 2465).

**Acetoxyaceton-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von essigsäurem Phenylhydrazin auf Acetoxyaceton (Bd. II, S. 155) in kalter wäßriger Lösung (COMBES, *C. r.* 111, 421). — Tafeln (aus Äther). Zersetzt sich bei  $60^\circ$ . — Liefert mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung Methylglyoxal-phenyl-osazon (S. 156).

**Phenylmercapto-aceton-phenylhydrazon, Phenylthio-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 306)  $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ . Farblose Prismen; F:  $82,5^\circ$ ; sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, kaum löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser; die Lösungen sind sehr unbeständig (DELSLE, *A.* 260, 256).

**Phenylsulfon-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 307)  $C_{15}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol); F:  $129^\circ$ ; sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol, schwerer in kaltem, leicht in Äther und Benzol (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] 36, 406).

**$\beta$ -Naphthylsulfon-aceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VI, S. 660)  $C_{19}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ . Gelbliche Krystallkörner (aus Eisessig), die sich bei längerem Liegen bräunen; F:  $147^\circ$ ; unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol (TROEGER, BOLM, *J. pr.* [2] 55, 401).

**m-Phenylen-bis-acetonylsulfon-mono-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{20}O_5N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Neben dem entsprechenden Bis-phenylhydrazon (s. u.) bei kurzem Erwärmen einer alkoh. Lösung des m-Phenylen-bis-acetonylsulfons (Bd. VI, S. 835) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] 68, 325). — Gelbe Krystallwarzen (aus verd. Alkohol). F:  $152^\circ$  (Zers.).

**m-Phenylen-bis-acetonylsulfon-bis-phenylhydrazon**  $C_{24}H_{26}O_4N_4S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_2]_2 \cdot C_6H_4$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Krystalle; F:  $172^\circ$  (Zers.); leichter löslich in Alkohol als das entsprechende Mono-phenylhydrazon (s. o.) (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] 68, 326).

**Methoxymethyl-äthyl-keton-phenylhydrazon**, Propionylcarbinolmethyläther-phenylhydrazon (vgl. Bd. I, S. 827)  $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2$ . Gelbliche Flüssigkeit;  $Kp_{18}$ : 170°; schwerer als Wasser (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 321).

**Methyl - [ $\alpha$ -oxy-äthyl] - keton - phenylhydrazon**, Acetoin - phenylhydrazon  $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetoin (Bd. I, S. 827) und salzsaurem Phenylhydrazin in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat in kalter wäßriger Lösung (v. PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2422). — Weiße Prismen (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 83—84°. Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalien.

**Methyl-[ $\alpha$ -methoxy-äthyl]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 829)  $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . Gelbe Krystalle (aus Äther). *F.*: 57° (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 323).

**Methyl-[ $\beta$ -oxy-propyl]-keton-phenylhydrazon**, Methylacetoncarbinol-phenylhydrazon (vgl. Bd. I, S. 830)  $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . Weiße Nadelchen (aus Äther); *F.*: 102—103°; etwas löslich in siedendem Wasser (CLAISEN, *A.* 306, 326).

**Methyl-[ $\delta$ -oxy-butyl]-keton-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und Methyl-[ $\delta$ -oxy-butyl]-keton (Bd. I, S. 835) in Wasser + Äther oder aus essigsauerm Phenylhydrazin und Methyl-[ $\delta$ -oxy-butyl]-keton in verdünnt-wäßriger Lösung (LIPP, *A.* 289, 189, 190). Durch Erhitzen der Verbindung  $CH_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$  (Syst. No. 2363) mit Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr auf

dem Wasserbade (L.). — Gelbliches Öl, das sich an der Luft bräunlich färbt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit olivgrüner Farbe, die in Violett und schließlich in Grün übergeht. — Reduziert in alkoh. Lösung FEHLINGSche Lösung auch beim Kochen nicht.

**Äthyl-[oxy-tert.-butyl]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. I, S. 839)  $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 104° bis 105°; leicht löslich in kaltem Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther; an der Luft unbeständig (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] 17, 377).

**Phenylhydrazon des 2-Methyl-heptanol-(2)-ons-(6)** (vgl. Bd. I, S. 840)  $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . Dickflüssig.  $Kp_{25}$ : 226° (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 186).

**Phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-ol-(1)-ons-(3)**, Dihydroresorcin-mono-phenylhydrazon  $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH : C(OH) \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$  ist desmotrop mit dem Mono-phenylhydrazon des Cyclohexandions-(1.3)  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 - CO \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$ , S. 164.

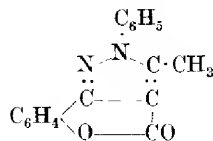
[d - Carvonhydrat] - phenylhydrazon  $C_{16}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH[C(CH_3)_2 \cdot OH] \\ C(CH_3) - CH \end{smallmatrix} CH_2$ . *B.* Beim Eintragen einer essigsauen Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. d-Carvonhydrat (Bd. VIII, S. 9) in Alkohol (KNOEVENAGEL, SAMEL, *B.* 39, 681). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). *F.*: 134—135°. Färbt sich rasch goldgelb und verharzt dann.

**Phenylhydrazon des niedrigerschmelzenden 3-Oxy-camphers** (vgl. Bd. VIII, S. 11)  $C_{16}H_{22}ON_2 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CH \cdot OH \end{smallmatrix}$ . Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 137,5° (MANASSE, *B.* 30, 668).

**Phenylhydrazon des höherschmelzenden 3-Oxy-camphers** (vgl. Bd. VIII, S. 12)  $C_{16}H_{22}ON_2 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CH \cdot OH \end{smallmatrix}$ . Pyramidenförmige Krystalle (aus Alkohol + Wasser). *F.*: 111—113° (MANASSE, *B.* 35, 3817).

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexen-(1)-ol-(2)-ons-(3)** (vgl. Bd. VIII, S. 27)  $C_{16}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C(OH) = C(CH_3) \\ C : C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} CH_2$ . Diese Formulierung kommt vielleicht für das Isocampherchinon-mono-phenylhydrazon (S. 165) in Betracht.

**Salicylal-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{13}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  <sup>1)</sup>. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Suspension von Salicylaldehyd mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (E. FISCHER, *B.* 17, 575; 30, 1243). Aus äquimolekularen Mengen Salicylaldehyd und Phenylhydrazin in Alkohol (RÖSSING, *B.* 17, 2004). Man fügt zu einer Lösung von 18 g Salicylaldehyd in 200 ccm Ligroin eine Lösung von 16 g Phenylhydrazin in 50 ccm Äther (BILTZ, *B.* 27, 2289; LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* 46 [1913], 1014). Wärmetönung für die Bildung aus Salicylaldehyd und Phenylhydrazin: LANDRIEU, *C. r.* 141, 360. Salicylaldehyd-phenylhydrazon entsteht neben 4-Aminodiphenylamin (Bd. XIII, S. 76) beim Kochen von 4-Salicylamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 92) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alk. h. Lösung (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* 31, 1521). Helicin-phenylhydrazon (Syst. No. 4776) zerfällt beim Behandeln mit Emulsin in d-Glykose (Bd. I, S. 879) und Salicylaldehyd-phenylhydrazon (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1660). — Salicylaldehyd-phenylhydrazon wird bei langsamer Krystallisation aus verd. Alkohol oder Benzol in rechteckigen Prismen oder Tafeln erhalten, die bei Ausschluß der Lichtwirkung grünlich sind und im Licht graugelb bis braungelb werden; bei rascher Krystallisation aus verd. Alkohol werden farblose Nadeln erhalten, die durch Belichtung grünlich-hellgelb werden; aus Petroläther erfolgt Krystallisation in grünlichen Nadeln, die im Licht gelb bis rötlich werden; alle durch Licht hervorgerufenen Farbänderungen gehen im Dunkeln zurück (LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* 46 [1913], 1013). F: 142–143° (E. F.; RÖ.; BL.), 143–144° (BA., BÜ., S.).  $Kp_{28}$ : 234° (ANSELMINO, *B.* 36, 580). Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in heißem Alkohol, in Äther, Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform; leicht löslich in heißer Salzsäure und Natronlauge, fast unlöslich in Ammoniak (RÖ.). Mol. kulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 1598,2 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* 141, 360). Zerfällt durch Destillieren unter gewöhnlichem Druck bei 294° vorwiegend in 2-Cyan-phenol (Bd. X, S. 96) und Anilin; daneben treten Benzol und Ammoniak auf (ANSELMINO, *B.* 36, 580). Bei der Oxydation mit Luft in alkoholisch-alkalischer Lösung in der Kälte entsteht  $\alpha$ -Salicylosazon (S. 212); wird die Reaktion in der Siedehitze ausgeführt, so entsteht eine Verbindung  $C_{19}H_{13}O_2N_2$  (s. u.) (BILTZ, *A.* 305, 179, 182). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol in der Wärme [2-Oxy-benzyl]-anilin (Bd. XIII, S. 580) (FRANZEN, *J. pr.* [2] 72, 217). Ist gegen Hydroxylamin-hydrochlorid beständig (FULDA, *M.* 23, 912). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure im geschlossenen Rohr auf 100° die Verbindung  $(C_6H_5O_2N)_x$  (S. 189) (RÖ., *B.* 17, 3004). Liefert beim Erhitzen mit Acetessigester in Gegenwart von Chlorzink das Lacton der 1-Phenyl-5-methyl-3-[2-oxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4550) (MINUNNI, *R. A. L.* [5] 14 II, 418). Bei der Einw. von Diazobenzol in Gegenwart von Alkali entsteht N,N'-Diphenyl-C-[2-oxy-phenyl]-formazan  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (FICHTER, FRÖHLICH, *O.* 1903 II, 426).



Verbindung  $C_{19}H_{13}O_2N_2$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch (in Naphthalin) und ebullioskopisch (in Benzol) bestimmt (BILTZ, *A.* 305, 184). — *B.* Entsteht, wenn Salicylaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge unter Durchleiten von Luft zum Sieden erhitzt wird (BL., *A.* 305, 182). — Hochrote Nadelchen (aus Nitrobenzol und Alkohol). Monoklin (DECKE). F: 184° (korr.) (BL.). Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Chloroform, Essigester, sehr wenig in kaltem Benzol, kaltem Eisessig, Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurvioletter Farbe (BL.).

**2-[ $\beta$ -Brom-äthoxy]-benzaldehyd-phenylhydrazon, Salicylaldehyd-[ $\beta$ -brom-äthyläther]-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus Salicylaldehyd-[ $\beta$ -brom-äthyläther] (Bd. VIII, S. 44) und Phenylhydrazin in Essigsäure (HELBIG, *J. pr.* [2] 77, 366). — Gelbe Nadeln. F: 114°.

**2-[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-benzaldehyd-phenylhydrazon, Salicylaldehyd-pikryläther-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{13}O_7N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . *B.* Beim Kochen von Salicylaldehyd-pikryläther (Bd. VIII, S. 44) in 50%iger Essigsäure mit Phenylhydrazin (PURGOTTI, *G.* 26 II, 558). — Goldgelbe Nadelchen. F: 217°. Löslich in heißer konzentrierter Essigsäure, sonst schwer löslich.

**Helicin-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$  s. bei Helicin, Syst. No. 4776.

**2-Acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Acetylsalicylaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetylsalicylaldehyd (Bd. VIII,

<sup>1)</sup> Wie nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* 46, 1013 gezeigt haben, existiert Salicylaldehyd-phenylhydrazon nicht in zwei stereoisomeren Formen, sondern nur in der gegen 143° schmelzenden Form. Die von BILTZ, *B.* 27, 2289 als Salicylaldehyd-phenylhydrazon angesehene Verbindung vom Schmelzpunkt 104–105° ist aus reinem Salicylaldehyd nicht erhältlich.

S. 44) und Phenylhydrazin in Alkohol (AUWERS, *A.* **365**, 318). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in Salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 237) um.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Benzoylsalicylaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch 12-stdg. Stehen von Salicylaldehyd-phenylhydrazon in Pyridin mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und Eingießen des Produktes in 10%ige Schwefelsäure (AUWERS, SONNENSTUHL, *B.* **37**, 3938). Aus Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) und Phenylhydrazin in Alkohol (Au., S.; Au., *A.* **365**, 319). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 148—149° (Au., S.; Au.). Leicht löslich in Äther und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, schwer in kaltem Eisessig, Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin (Au., S.). — Beim Kochen mit Eisessig erfolgt Bildung von Salicylaldehyd-phenylhydrazon und Benzoylsalicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon (S. 254) (Au., S.); es kann bei dieser Reaktion auch bloße Umlagerung zu Salicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon (S. 254) erfolgen (Au., *A.* **365**, 317, 319).

**Salicylaldehyd-O-carbonsäureäthylester-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch kurzes Kochen von Salicylaldehyd-O-carbonsäureäthylester (Bd. VIII, S. 44) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (CAJAR, *B.* **31**, 2805). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 101—102°; leicht löslich, außer in Wasser und Ligroin.

**Bis-phenylhydrazon des Carbonats des Salicylaldehyds**  $C_{27}H_{22}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$ . *B.* Durch Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung des Carbonats des Salicylaldehyds (Bd. VIII, S. 44) mit einer mit etwas Alkohol versetzten essigsauren Phenylhydrazinlösung (EINHORN, HAAS, *B.* **38**, 3632). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 179—180°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol.

**2-Formyl-phenoxyessigsäure-phenylhydrazon, Salicylaldehyd-O-essigsäure-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Versetzen einer heißen wässrigen Lösung von Salicylaldehyd-O-essigsäure (Bd. VIII, S. 45) mit einer äquivalenten Menge salzsaurem Phenylhydrazin; man löst den gebildeten Niederschlag in stark verdünnter Natronlauge, sättigt die Lösung mit Kohlendioxyd und fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (RÖSSING, *B.* **17**, 2994). — Rotgelbes Krystallpulver. Erweicht gegen 60° und schmilzt bei 105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Chloroform und Benzol. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung  $(C_6H_5O_3N)_x$  (s. u.).

Verbindung  $(C_6H_5O_3N)_x$ . *B.* Durch gelindes Erwärmen der Lösung des Phenylhydrazons der 2-Formyl-phenoxyessigsäure (s. o.) in konz. Schwefelsäure (RÖSSING, *B.* **17**, 3002). Entsteht auch beim Erhitzen von Salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 188) mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (R., *B.* **17**, 3005). — Wird aus der alkoh. Lösung durch Äther in blaugrünen Flocken gefällt, die zu einem fast schwarzen, glänzenden Pulver eintrocknen. F: 108°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkohol mit tief blaugrüner und in Alkalien mit kirschroter Farbe.

**5-Chlor-salicylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 53)  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl \cdot OH$ . Fleischfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (BILTZ, STEFF, *B.* **37**, 4025), 150—152° (STOERMER, *A.* **312**, 325 Anm.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig; schwer löslich in Chloroform, Ligroin; unlöslich in Wasser (Br., St.).

**3,5-Dichlor-salicylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 54)  $C_{13}H_9ON_2Cl_2 = C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot OH$ . Weingelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 153°; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Ligroin, Wasser (BILTZ, STEFF, *B.* **37**, 4028).

**3-Brom-salicylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 54)  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$ . Goldgelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 100° (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3701).

**4-Brom-salicylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 54)  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$ . Gelbe rautenförmige Blättchen (aus 30%iger Essigsäure). F: 145° (J. M., *B.* **42**, 3699).

**5-Brom-salicylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 54)  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$ . Gelbliche Nadeln. F: 151° (AUWERS, BÜRGER, *B.* **37**, 3934), 145—146° (STOERMER, *A.* **312**, 323). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Benzol und Eisessig, mäßig löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Ligroin (Au., B.).

**5-Brom-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Neben 5-Brom-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 238) aus 5-Brom-salicylaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) in Pyridin beim Zutropfen von überschüssigem Acetylchlorid (AUWERS, BÜRGER, *B.* **37**, 3934). — Weingelbe Nadeln (aus Alkohol oder viel Ligroin). F: 138°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, Benzol

und Eisessig, löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Ligroin. — Geht beim Kochen mit Eisessig in 5-Brom-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 238) über.

**3.5 - Dibrom - salicylaldehyd - phenylhydrazon**  $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 238) mit konz. Natronlauge; man fällt die Lösung mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (RÖSSING, *B.* 17, 3009). — Krystalle (aus Alkohol). *F.* 148° (RÖ., AUWERS, *A.* 365, 338). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Kalilauge, unlöslich in verd. Säuren (RÖ.). — Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—130° bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat in 3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 238) über (AU., *A.* 365, 315, 338).

**3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-phenylhydrazon (s. o.), gelöst in Pyridin, und Acetylchlorid beim Stehen in der Kältemischung (AUWERS, *A.* 365, 338). — Gelbe Prismen (aus Methylalkohol). *F.* 166—167°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Geht bei 14-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbade oder besonders leicht bei der Einw. von Pyridin in der Wärme in 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 238) über.

**3.5-Dibrom-2-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS, *A.* 365, 340). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.* 211—212°. Ziemlich schwer löslich. — Verändert sich nicht beim Kochen mit Alkohol oder Pyridin. Wird beim Kochen mit Eisessig in 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon (S. 254) umgelagert.

**3.5 - Dijod - salicylaldehyd - phenylhydrazon**  $C_{13}H_{10}ON_2I_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 3.5-Dijod-salicylaldehyd (vgl. HENRY, SHARP, *Soc.* 121 [1922], 1057; in Bd. VIII, S. 56, als x.x-Dijod-salicylaldehyd angeführt) und Phenylhydrazin beim Kochen in Eisessig (SEIDEL, *J. pr.* [2] 59, 118). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder verd. Essigsäure). *F.* 167,5° (SEL.), 172,5—173,5° (korr.) (HE., SH.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (SEL.).

**3-Nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 56)  $C_{15}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . Dunkelrote pleochroitische Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (DEECKE). *F.* 138° (BILTZ, *A.* 305, 190), 139° (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3931).

**3-Nitro-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) in Pyridin und Acetylchlorid unter Kühlung (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3932). — Rote Prismen (aus Methylalkohol). *F.* 128°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol, Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig in Ligroin. Unlöslich in Alkalien.

**3-Nitro-2-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS, *A.* 365, 341). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). *F.* 204—205°. In der Hitze leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Äther und Ligroin, kaum in Petroläther. — Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in 3-Nitro-salicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon (S. 254) um.

**5-Nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 56)  $C_{15}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . Hellgelbe, stark fluoreszierende Blättchen oder Prismen. Rhombisch (DEECKE). *F.* 194° (BILTZ, *A.* 305, 188).

**5-Nitro-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5-Nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) und Acetylchlorid in Pyridin unter Kühlung, neben wenig 5-Nitro-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 238) (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3929). — Rubinrote Nadeln (aus Alkohol), orangefarbene Blättchen (aus Chloroform). *F.* 191°. Schwer löslich in Eisessig, Chloroform, Äther, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Ligroin. — Lagert sich bei 4—5-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbade in 5-Nitro-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon um.

**5-Nitro-2-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 5-Nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS, *A.* 365, 342). — Hellrote Nadelchen (aus Eisessig). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 230°. Mäßig oder schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in 5-Nitro-salicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon (S. 254) um.

**5-Brom-3-nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 57)  $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$ . Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). *F.* 243°; sehr

wenig löslich in Alkohol und Methylalkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, schwer in Eisessig und Benzol (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3936). — Gibt bei 12-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 5-Brom-3-nitro-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 239); bei 3-stdg. Erhitzen zum Sieden entsteht 5-Brom-3-nitro-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 239).

**5-Brom-3-nitro-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{12}O_4N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Br(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5-Brom-3-nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 190) in Pyridin beim Stehen mit Acetylchlorid (AU., BÜ., *B.* 37, 3936). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210°. Mäßig löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Methylalkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin; unlöslich in Alkalien. — Geht beim Kochen mit Eisessig in 5-Brom-3-nitro-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 239) über.

**Salicylal - methylphenylhydrazin, Salicylaldehyd - methylphenylhydrazon**  $C_9H_9ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd (ROOS, D. R. P. 68176; *Frdl.* 3, 843; vgl. auch R., D. R. P. 74691; *Frdl.* 3, 844) oder auf 1 Mol.-Gew. 2-Oxy-benzalchlorid (Bd. VI, S. 359) (R., D. R. P. 76248; *Frdl.* 4, 1157) direkt oder in Lösungsmitteln. — Nadeln. F: 71° (LABHARDT, v. ZEMBRZUSKI, *B.* 32, 3061), 72° (R., D. R. P. 68176). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und anderen Mitteln (R., D. R. P. 68176); löslich in alkoh. Kalilauge mit gelber Farbe (LA., v. Z.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* 95, 1813. — Wurde unter dem Namen „Agathin“ als Antineuralgicum verwandt (vgl. R., D. R. P. 68176).

**2-Methoxy-benzaldehyd-methylphenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 43)  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* 95, 1813.

**Salicylal - diphenylhydrazin, Salicylaldehyd - diphenylhydrazon**  $C_{19}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2N : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Salicylaldehyd und Diphenylhydrazin (STAHEL, *A.* 258, 248). — Farblose Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 138,5° (unkorr.), 139° (LABHARDT, v. ZEMBRZUSKI, *B.* 32, 3062). Leicht löslich in absol. Alkohol und Äther (STA.).

**3-Oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 58) in Alkohol beim Versetzen mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (CLEMM, *B.* 24, 826). Aus 3-Oxy-benzaldehyd und essigsaurem Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur (RUDOLPH, *A.* 248, 102). Durch Erwärmen von 3-Oxy-benzaldehyd, gelöst in Wasser, mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig (JOWETT, *Soc.* 77, 710). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 147° (korr.) (Jo.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in Benzol (CL.), Chloroform, Eisessig und Toluol in der Wärme (RU.), unlöslich in Ligroin und Wasser (CL.). Löslich bei gelindem Erwärmen in Alkalien (RU.). — Die alkoh. Lösung gibt beim Kochen mit wäbr. Hydroxylamin-hydrochlorid 3-Oxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 61) (FULDA, *M.* 23, 912).

**3 - Formyl - phenoxyessigsäure - phenylhydrazon, [3 - Oxy - benzaldehyd] - O - essigsäure - phenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen einer wäbr. Lösung von [3-Oxy-benzaldehyd]-O-essigsäure (Bd. VIII, S. 60) mit einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (ELKAN, *B.* 19, 3046). — Farblose Nadeln (aus wäbr. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 140°.

**2.4.6 - Trichlor - 3 - oxy - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 61)  $C_{13}H_9ON_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6HCl_3 \cdot OH$ . Gelbbraunliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59—60°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (BLITZ, KAMMANN, *A.* 321, 34).

**2.4.5.6 - Tetrachlor - 3 - oxy - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 61)  $C_{13}H_8ON_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6Cl_4 \cdot OH$ . Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 124—125°; leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Ligroin; löslich in Natronlauge und Sodalösung mit gelber Farbe (BR., K., *B.* 34, 4123).

**2.4.5.6-Tetrachlor-3-äthoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 61)  $C_{15}H_{12}ON_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Gelbliche Täfelchen (aus Eisessig). F: 111° bis 112°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol (BR., K., *B.* 34, 4125).

**2.4.5.6-Tetrachlor-3-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.4.5.6-Tetrachlor-3-acetoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 62) in Essigsäure und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 50—60° (BR., K., *B.* 34, 4124). — Gelbe tafelförmige Krystalle. F: 188—189°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Eisessig und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 2.4.5.6-Tetrachlor-3-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 239).

**2.4.6 - Tribrom - 3 - oxy - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 62)  $C_{13}H_9ON_2Br_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$ . Gelblich-bräunliche Krystalle (aus Alkohol).



F: 129°; leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Chloroform und Ligroin (Br., K., A. 321, 35). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2.4.6-Tribrom-3-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 239).

**2 - Nitro - 3 - methoxy - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 62)  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (RIECHE, B. 22, 2351).

**4 - Nitro - 3 - methoxy - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 63)  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . Rote Schuppen. F: 126°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin (RIE., B. 22, 2355).

**6 - Nitro - 3 - methoxy - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 63)  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . Blutrote Prismen (aus Alkohol). F: 154°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin (RIE., B. 22, 2353).

**3-Oxy-benzaldehyd-diphenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 58)  $C_{19}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Gelbliche Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 118—119° (MAURENBRECHER, B. 39, 3586).

**4-Oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) und essigsäurem Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur (RÜDOLPH, A. 248, 102). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178° (RU.), 184° (ANSELMINO, B. 36, 3974). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, Chloroform und Ligroin; löslich in Alkalilauge bei gelindem Erwärmen (RU.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation unter Abspaltung von Anilin und Auftreten von Isonitrilgeruch (ANSELMINO, B. 36, 582, 3974). Wird beim Leiten von Luft durch die verdünnte alkoholisch-alkalische Lösung zersetzt (BILTZ, AMME, A. 321, 5). Ist gegen Hydroxylamin-hydrochlorid beständig (FULDA, M. 23, 912).

**Anisaldehyd-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Phenylhydrazin (RÜDOLPH, A. 248, 103). Wärmetönung dieser Reaktion: LANDRIEU, C. r. 141, 360. — Weiße Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol) (R.). Phototropes Verhalten: STOBBE, A. 359, 45; PADOA, R. A. L. [5] 18 I, 698. F: 120—121° (R.; PA.). Leicht löslich in Äther, in heißem Alkohol und heißem Benzol (R.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 1768,2 Cal. (LA.). Gibt in äther. Lösung beim Erhitzen mit einem Kryställchen Chloranil (Bd. VII, S. 336) eine Blaufärbung (CIUSA, R. A. L. [5] 18 II, 101; G. 41 I, 667). Gibt in absolut-ätherischer Lösung mit  $N_2O_4$  [ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 326) (CIUSA, PESTALOZZA, R. A. L. [5] 17 I, 345; G. 39 I, 309). Beim Eintragen von Anisal-phenylhydrazin in die eingekühlte Lösung von Isoamylnitrit in absol. Alkohol entsteht  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisal-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 2067) (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 68; vgl. BUSCH, KUNDE, B. 49 [1916], 317). Gibt beim Erhitzen mit Isoamylnitrit in absol. Äther 2.3-Diphenyl-1.4-dianisal-tetrazan  $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N : N(C_6H_5) - ]_2$  (Syst. No. 2244) neben  $N\alpha \cdot N\beta'$ -Diphenyl-N $\beta'$ -anisal-anishydrazidin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 326) (MINUNNI, G. 27 II, 225, 261). Beim Erhitzen mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat auf dem Wasserbade entsteht unter Entwicklung von Stickoxyd Benzolazo-anisaldoxim  $C_6H_5 \cdot N : N : C( : N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) neben  $N\alpha \cdot N\beta'$ -Diphenyl-N $\beta'$ -anisal-anishydrazidin (BA., PE., B. 36, 66, 68); Benzolazo-anisaldoxim wird auch bei längerem Stehen von Anisal-phenylhydrazin mit Isoamylnitrit bei Gegenwart von Pyridin gebildet (BA., PE.). — Verbindung mit Chlorwasserstoff  $C_{14}H_{14}ON_2 + HCl$ . Gelbes krystallinisches Pulver (CIUSA). — Verbindung mit Pikrylchlorid  $C_{14}H_{14}ON_2 + 2 C_6H_2O_6N_3Cl$ . Schwarze Nadeln. F: 92° (CIUSA, AGOSTINELLI, R. A. L. [5] 18 I, 412; G. 37 II, 4).

**4 - [ $\beta$ -Brom-äthoxy] - benzaldehyd - phenylhydrazon**  $C_{13}H_{15}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . B. Aus 4- $[\beta$ -Brom-äthoxy]-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 73) und Phenylhydrazin (GATTERMANN, A. 357, 352). — Silberglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 127°.

**4-Phenoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 73)  $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ . Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 123° (G., A. 357, 365).

**4- $[\beta$ -Oxy-äthoxy] - benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 4- $[\beta$ -Oxy-äthoxy]-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 73) und Phenylhydrazin (G., A. 357, 354). — Farblose Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 102—103°.

**Äthylenglykol - bis - [4-formyl - phenyläther] - bis - phenylhydrazon**  $C_{28}H_{26}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 - ]_2$ . B. Durch kurzes Kochen einer heißen alkoh. Lösung von Äthylenglykol-bis-[4-formyl-phenyläther] (Bd. VIII, S. 73) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (G., A. 357, 375). — Bräunliche Blätter. Zersetzt sich bei 217—218°.

**4-Benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 192) in Pyridin beim Stehen mit Benzoylchlorid (AUWERS, SONNENSTÜHL, *B.* 37, 3939). — Nadelchen (aus Eisessig). F: 176—177°. Wird durch wäßr. Alkalien nicht verändert, von Alkohol unter Rückbildung des 4-Oxy-benzaldehyd-phenylhydrazons verseift.

**4-Formyl-phenoxyessigsäure-phenylhydrazon, [4-Oxy-benzaldehyd]-O-essigsäure-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Eintragen einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in eine warme wäßrige Lösung von 4-Formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 74) (ELKAN, *B.* 19, 3045). — Gelblichweiße Nadeln (aus verd. Alkohol oder heißem Wasser). F: 159°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem, leicht in Alkohol und Äther.

**2-Chlor-anisaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 81)  $C_{14}H_9ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ . Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (TIEMANN, *B.* 24, 711).

**3-Brom-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 82)  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$ . Prismen (aus verd. Alkohol). F: 105°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr leicht in Äther, Eisessig und Essigsäureanhydrid, unlöslich in Ligroin und Wasser (BILTZ, AMME, *A.* 321, 21). — Liefert beim Einleiten von Luft in die verdünnte alkoholisch-alkalische Lösung sowohl bei Zimmertemperatur wie bei  $-6^\circ$  [3,3'-Dibrom-4,4'-dioxy-benzil]-osazon (S. 213) (Br., A.).

**3,5 - Dibrom - 4 - oxy - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 82)  $C_{12}H_9ON_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 153° bis 154°; löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, sehr wenig löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (Br., AMME, *A.* 321, 6). — Liefert beim Durchleiten von Luft durch die verdünnte alkoholisch-alkalische Lösung bei Zimmertemperatur die  $\beta$ -Form des [3,5,3'.5'-Tetrabrom-4,4'-dioxy-benzil]-osazons (S. 213), bei  $-6^\circ$  bis  $-10^\circ$  die  $\alpha$ -Form des [3,5,3'.5'-Tetrabrom-4,4'-dioxy-benzil]-osazons (S. 213) (Br., AMME), während gleichzeitig eine äquivalente Menge  $H_2O_2$  entsteht (Br., *B.* 33, 2295).

**3-Jod-anisaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 83)  $C_{13}H_9ON_2I = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$ . Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 106,5—107° (SEIDEL, *J. pr.* [2] 59, 144).

**3,5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 83)  $C_{13}H_9ON_2I_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig), bräunliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157° (BILTZ, AMME, *A.* 321, 16), 159° (SEIDEL, *J. pr.* [2] 57, 205), 160° (PAAL, MOHR, *B.* 29, 2304). Löslich in Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser (Br., A.). — Liefert beim Durchleiten von Luft durch die verdünnte alkoholisch-alkalische Lösung bei Zimmertemperatur die  $\beta$ -Form des [3,5,3'.5'-Tetrajod-4,4'-dioxy-benzil]-osazons (S. 214), bei  $-5^\circ$  die  $\alpha$ -Form des [3,5,3'.5'-Tetrajod-4,4'-dioxy-benzil]-osazons (S. 214) (Br., A.).

**[ $\alpha$ -Nitroso-4-methoxy-benzal]-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Vgl. hierzu S. 326.

**2-Nitro-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 83)  $C_{13}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190° (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* 39, 2759).

**3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 83)  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Sintert bei etwa 165° und schmilzt bei 175° (BILTZ, AMME, *A.* 321, 25); schmilzt bei 175—176° (SCHÖPPE, *B.* 24, 3776). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin (Br., A.). — Liefert beim Durchleiten von Luft durch die verdünnte alkoholisch-alkalische Lösung bei Zimmertemperatur drei [3,3'-Dinitro-4,4'-dioxy-benzil]-osazone (vom Schmelzpunkt 211°, 130° und 245°) (S. 214) (Br., A.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3-Nitro-4-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 239) (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3932).

**3-Nitro-anisaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 83)  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 130,5° (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 371).

**3-Nitro-4-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) in Pyridin beim vorsichtigen Eintropfen von Acetylchlorid (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3932). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, mäßig löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Ligroin. Unlöslich in Alkalien. — Bildet bei längerem Stehen in Pyridinlösung das 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon zurück.

[ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-phenylhydrazin  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. S. 326.

4-Äthylmercapto-benzaldehyd-phenylhydrazon, 4-Äthylthio-benzaldehyd-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 84)  $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$ . Farblose Platten (aus verd. Alkohol). F: 115°; wird am Licht rotbraun (MONIER-WILLIAMS, Soc. 89, 279).

4-Oxy-benzaldehyd-methylphenylhydrazon  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Absorptionsspektrum: TUCK, Soc. 95, 1814.

Anisal-methylphenylhydrazin, Anisaldehyd-methylphenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 67)  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Ligroin). F: 110–112° (OTT, M. 26, 341), 113,5–114° (korr.) (BAMBERGER, FEMSEL, B. 36, 363). Leicht löslich in Benzol und Eisessig (BA., P.), warmem Alkohol, warmem Ligroin (O.), ziemlich löslich in Äther (BA., P.), Absorptionsspektrum: TUCK, Soc. 95, 1814. — Bei der Einw. von Isoamylnitrit entsteht [ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benz-1]-methylphenylhydrazin (S. 327) und eine in einem Benzolkern nitrierte isomere Verbindung (s. u.) (BA., P.).

x-Nitroderivat des Anisaldehyd-methylphenylhydrazons  $C_{15}H_{15}O_3N_3$ . B. Entsteht bei der Einw. von Isoamylnitrit auf Anisaldehyd-methylphenylhydrazon (s. o.) neben [ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-methylphenylhydrazin (S. 327) (BA., P., B. 36, 372). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159–159,5°. Leicht löslich in Aceton, heißem Benzol und heißem Eisessig, schwer in Äther und Alkohol.

[ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-methylphenylhydrazin  $C_{15}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  s. S. 327.

2-Oxy-acetophenon-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 85)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 107°; leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther und Eisessig (TAHARA, B. 25, 1309).

2-Methoxy-acetophenon-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 85)  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 114° (KLAGES, EPPELSHEIM, B. 36, 3589).

4-Oxy-acetophenon-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 87)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Weiße, an der Luft rasch gelb werdende und verharzende Nadeln. F: 148° (CHARON, ZAMANOS, C. r. 133, 743; vgl. NENCKI, STOEGER, B. 30, 1770).

$\omega$ -Oxy-acetophenon-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 90)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 112°; fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem, leicht in Äther und Alkohol (LAUBMANN, A. 243, 245). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, Soc. 91, 1582. In konz. Salzsäure sehr leicht löslich unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin (L.). Einw. von Zinkchlorid bei 150–160°: L.; KALB, BAYER, B. 45 [1912], 2152.

$\omega$ -Phenoxy-acetophenon-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 91)  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 85–87°; sehr leicht löslich in Äther und Benzol (FRITZ, B. 28, 3031).

$\omega$ -Isoeugenoxo-acetophenon-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 92)  $C_{24}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5° (EINHORN, v. HOFE, B. 27, 2462).

$\omega$ -Eugenoxo-acetophenon-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 92)  $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Gelbstichig weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 82° (EINHORN, v. HOFE, B. 27, 2461).

$\omega$ -[4-Amino-phenoxy]-acetophenon-phenylhydrazon (vgl. Bd. XIII, S. 439)  $C_{20}H_{18}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Gelbbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 128° (VIGNOLO, R. A. L. [5] 61, 77).

Diphenacylsulfid-bis-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 94)  $C_{23}H_{26}N_4S = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2]_2S$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol), die sich an der Luft bald gelb färben. F: 146–147°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther und warmem Alkohol (TAFEL, MAURITZ, B. 23, 3475).

Phenylhydrazon des Monothiocarbamidsäure-S-phenacylestere (vgl. Bd. VIII, S. 94)  $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$ . Gelbliche Nadeln. F: 130°; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (MARCHESINI, G. 22 I, 353; C. 1892 II, 44).

Diphenacylselenid-bis-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 94)  $C_{23}H_{26}N_4Se = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2]_2Se$ . Wenig beständige Krystalle (aus verd. Alkohol), die bei 70° zusammensinken und etwa bei 100° geschmolzen sind (KUNCKELL, ZIMMERMANN, A. 314, 283).

**4-Oxy-2-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 95)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88° (Zers.) (ANSELMINO, *B.* 35, 4105).

**6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**,  $\beta$ -m-Homosalicylaldehyd-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 97)  $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170,2—171,4° (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] 35, 141), 172° (ANSELMINO, Privatmitteilung).

**2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**, o-Homosalicylaldehyd-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 98)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . Weiße Täfelchen (aus absol. Alkohol), die sich an der Luft grünlich färben; F: 95° (PASCHEN, *B.* 24, 3667), 97° (ANSELMINO, *B.* 35, 4104). Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (P.).

**5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 98)  $C_{11}H_{13}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot OH$ . Gelbliche Blätter. F: 137—138° (BORSCHKE, BOLSER, *B.* 34, 2102).

**5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot OH$ . Existiert in zwei Formen.

a) Rote (wasserhaltige) Form  $C_{14}H_{15}O_4N_3$ . *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 98) und Phenylhydrazin in Chloroform (AUWERS, BONDY, *B.* 37, 3917). Aus der gelben (wasserfreien) Form (s. u.) durch wiederholtes Lösen in feuchtem Äther und Verdunstenlassen der Lösung (Au., B., *B.* 37, 3917). — Tiefröte Krystalle. Wandelt sich beim Erhitzen in die gelbe Form um und zeigt daher auch deren Schmelzpunkt. Leicht löslich in Äther, Essigester, mäßig löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Ligroin, Petroläther. Wird von vielen Lösungsmitteln in die gelbe Form verwandelt.

b) Gelbe (wasserfreie) Form  $C_{14}H_{13}O_3N_3$ . *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd und Phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig (Au., B., *B.* 37, 3919). Aus der roten (wasserhaltigen) Form durch Erhitzen oder durch Einw. vieler Lösungsmittel (Au., B., *B.* 37, 3917). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 206—207°. Leicht löslich in Äther, Essigester, mäßig in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Ligroin.

**5-Nitro-2-acetoxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Existiert in zwei Formen, einer roten und einer gelben. — *B.* Beide Formen entstehen nebeneinander bei der Einw. von Acetylchlorid auf 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) in Pyridin bei —5°; man gießt nach 1—2 stdg. Stehen in viel 1%ige Schwefelsäure und kristallisiert das hierbei erhaltene Gemisch beider Formen aus Alkohol um; man trennt die beiden Formen durch vorsichtiges Erwärmen des Gemisches mit wenig Benzol, worin die gelbe Form leichter löslich ist, oder durch mechanische Auslese (AUWERS, BONDY, *B.* 37, 3920).

a) Rote Form. Rote Plättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: 205—206°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Methylalkohol, Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroin und Äther; unlöslich in Alkalien. — Geht beim Erwärmen mit Pyridin oder Eisessig in 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 239) über.

b) Gelbe Form. Gelbe Nadeln. Geht beim Erhitzen auf 175°, sowie beim Umkristallisieren in die rote Form über. In Alkohol und Benzol etwas leichter löslich als die rote Form.

**4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 98)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . Weiße Flocken (aus verd. Alkohol); Krystallkrusten (aus wenig Xylol). F: 151° (PASCHEN, *B.* 24, 3671). Zersetzt sich bei 147° (ANSELMINO, *B.* 35, 4105). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (P.).

**Bisphenylhydrazon des Äthylenglykol-bis-[2-methyl-4-formyl-phenyläthers]** (vgl. Bd. VIII, S. 99)  $C_{30}H_{30}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2]_2$ . Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 231° (GATTERMANN, *A.* 357, 377).

**5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 100)  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot OH$ . Orangefarbene bis violette sechseckige Plättchen (aus Eisessig). F: 153—155°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin und Äther (AUWERS, BONDY, *B.* 37, 3927).

**5-Nitro-4-acetoxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) und Acetylchlorid in Pyridin bei 0° (AUWERS, BONDY, *B.* 37, 3928). Aus dem Triacetat des 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzaldehyds (Bd. VIII, S. 100) und Phenylhydrazin in Essigsäure (Au., B.). — Orangegelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. Unlöslich in Sodälösung und verd. Natronlauge.

**6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**, *p*-Homosalicylaldehyd-phenylhydrazon (vgl. B.I. VIII, S. 100)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (ANSELMINO, *B.* 35, 4104).

**6-Benzoyloxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (ANSELMINO, *B.* 35, 4107). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 161°.

**5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. B.I. VIII, S. 101)  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot OH$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol) oder orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 164—166°. Leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin oder Chloroform (AUWERS, BONDY, *B.* 37, 3923).

**5-Nitro-6-acetoxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (s. o.), gelöst in Pyridin, und Acetylchlorid bei -5° (AUWERS, BONDY, *B.* 37, 3924). Aus dem Triacetat des 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyds (Bd. VIII, S. 101) in Eisessig mit Phenylhydrazin (Av., B.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + verd. Schwefelsäure). F: 155—156°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. Geht beim Erwärmen mit Eisessig, Toluol, Pyridin oder Chinolin in 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 240) über.

**2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon**,  $\alpha$ -*m*-Homosalicylaldehyd-phenylhydrazon (vgl. B.I. VIII, S. 101)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . F: 161° (ANSELMINO, Privatmitteilung).

**4-Oxymethyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 102)  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Hellgelbes Pulver, das sich rasch rot färbt; schwer löslich in siedendem Wasser (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* 118, 535).

**4-Oxy-propiophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 102)  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 80°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; sehr unbeständig (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 90).

**$\beta$ -Äthoxy-propiophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 105)  $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Schwachgelbe Platten (aus Methylalkohol). F: 86°; leicht löslich in Alkohol, Äther, mäßig löslich in Methylalkohol, Ligroin (KÖHLER, *Am.* 42, 388).

**4-Brom- $\beta$ -äthoxy-propiophenon-phenylhydrazon** (vgl. B.I. VIII, S. 105)  $C_{17}H_{16}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4Br) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 108°; leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol (KÖHLER, *Am.* 42, 392).

**5-Chlor-2-nitro- $\beta$ -oxy-hydrozimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 109)  $C_{15}H_{14}O_3N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ . Orangerote Nadeln. F: 182°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 167).

**5-Brom-2-nitro- $\beta$ -oxy-hydrozimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 109)  $C_{15}H_{14}O_3N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$ . Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 201°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 151).

**6-Oxy-3-methyl-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. B.I. VIII, S. 111)  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 152,5°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Äther (AUWERS, *A.* 365, 343).

**6-Acetoxy-3-methyl-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-acetophenon-phenylhydrazon (s. o.) und Acetylchlorid in Pyridin (AUWERS, *A.* 365, 344). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther. — Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in 6-Oxy-3-methyl-acetophenon-acetylphenylhydrazon (S. 240) um.

**6-Benzoyloxy-3-methyl-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-acetophenon-phenylhydrazon (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin bei 40° (AUWERS, *A.* 365, 345). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Eisessig  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -benzoyl-phenylhydrazin (S. 254) und 6-Oxy-3-methyl-acetophenon.

**Bis-[4-methyl-phenacyl]-selenid-bis-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 113)  $C_{30}H_{30}N_4Se = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2]_2Se$ . Wenig beständige, gelbe krystallinische Masse (aus Alkohol) (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* 314, 291).

**4 - Oxy - 2.3 - dimethyl - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 113)  
 $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ . Silberglänzende Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 165° (GATTERMANN, A. 357, 326).

**6 - Oxy - 2.5 - dimethyl - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 114)  
 $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ . Schwach gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 148° (ANSELMINO, B. 35, 4104).

**4 - Oxy - 2.5 - dimethyl - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 114)  
 $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ . Farblose Blätter (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 164° (GATTERMANN, A. 357, 324) unter Zersetzung (ANSELMINO, B. 35, 4105).

**6 - Oxy - 3.4 - dimethyl - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 114)  
 $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (ANSELMINO, B. 35, 4104), 195° (GATTERMANN, A. 357, 329).

**2 - Oxy - 3.5 - dimethyl - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 115)  
 $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ . Linsenförmige Aggregate (aus Ligroin). F: 105° (ANSELMINO, B. 35, 4104).

**4 - Oxy - 3.5 - dimethyl - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 115)  
 $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ . Krystallinisches Pulver (aus Methylalkohol + Wasser). F: 143° (THIELE, EICHWEDE, A. 311, 368).

**4 - Benzoyloxy - 3.5 - dimethyl - benzaldehyd - phenylhydrazon**  $C_{25}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Benzoyloxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd (Bd. IX, S. 152) und Phenylhydrazin in Eisessig (THIELE, EICHWEDE, A. 311, 368). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

**Chloralacetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 116)  $C_{16}H_{15}ON_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156—158° (KÖNIGS, WAGSTAFFE, B. 26, 556), 141—142° (J. WISLICENUS, SÄTTLER, B. 26, 911). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther (J. W., S.).

**2-Oxy-benzylacetone-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 116)  $C_{16}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Gelbliche Krystalle. F: 123—124°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (HARRIES, BUSSE, B. 28, 502).

**[5-Chlor-2-nitro-*o*-oxy-benzyl]-acetone-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 118)  
 $C_{16}H_{10}O_5N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ . Tiefrote Nadelchen (aus Eisessig). F: 157—158°; unlöslich in Ligroin (EICHENGRÜN, EINHORN, A. 262, 146).

**[2.4 - Dinitro - *o* - oxy - benzyl] - acetone - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 118)  
 $C_{16}H_{10}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . Rote Nadeln (aus Xylol). F: 227° (Zers.) (FRIEDLÄNDER, COHN, M. 23, 1004).

**6 - Oxy - 2.3.5 - trimethyl - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 122)  
 $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \cdot OH$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 144°; sehr wenig löslich in Ligroin (ANSELMINO, B. 35, 4104).

**6 - Oxy - 3 - tert. - butyl - benzaldehyd - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 124)  
 $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3)_3$ . Goldgelbe Tafeln. F: 178°; leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform (DAINS, ROTHROCK, Am. 16, 637).

**5-Brom-6-oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 124)  
 $C_{17}H_{19}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot C(CH_3)_3$ . Nadeln. F: 152°; leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (D., R., Am. 16, 645).

**4 - Oxy - 5-methyl - 2-isopropyl - benzaldehyd - phenylhydrazon, p-Carvacrolinaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 125)  $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . Blätter (aus Essigsäure). F: 109° (GATTERMANN, A. 357, 330).

**Propyl-[ $\beta$ -(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 126)  
 $C_{18}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Tafeln (aus 96%igem Alkohol). F: 149—150°; 1 Tl. löst sich in 7,8 Tln. heißem Alkohol; unlöslich in Ligroin (HARRIES, BUSSE, B. 29, 377).

**Glykosido-*o*-cumaraldehyd-phenylhydrazon, Glyko-*o*-cumaraldehyd-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{24}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$  s. bei Helicin, Syst. No. 4776.

**3-Nitro-2-oxy-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 129)  $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . Rote Blätter (aus Alkohol). F: 157° (v. MILLER, KINKELIN, B. 20, 1934).

**5-Nitro-2-oxy-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 130)  $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . Orangefarbene Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 235° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1933).

**4-Methoxy-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 130)  $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136—137° (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* 36, 853).

**2-Oxy-benzalaceton-phenylhydrazon, Salicylalaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 130)  $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Gelbe Flocken. F: 159—160° (HARRIES, *B.* 24, 3182). Liefert beim Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade 1-Phenyl-3-methyl-5-[2-oxy-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3509) (AUWERS, MÜLLER, *B.* 41, 4231; *Av.*, Voss, *B.* 42, 4423).

**2-Benzoyloxy-benzalaceton-phenylhydrazon**  $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Oxy-benzalaceton-phenylhydrazon (s. o.) in Pyridin und Benzoylchlorid (AUWERS, MÜLLER, *B.* 41, 4232). Aus 2-Benzoyloxy-benzalaceton (Bd. IX, S. 152) und Phenylhydrazin in warmer alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Eisessig (*Av.*, M., *B.* 41, 4232). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, mäßig in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade 1-Phenyl-3-methyl-5-[2-benzoyloxy-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3509).

**$\alpha$ -Phenoxy- $\alpha$ -benzalaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 133)  $C_{22}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(O \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5$ . Gelblichweiße Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 118°; sehr beständig (STOERMER, WEHLN, *B.* 35, 3554).

**2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 143)  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Gelbe Nadeln (BETTI, MUNDICI, *R. A. L.* [5] 13 II, 5:5; *G.* 35 II, 42); goldgelbe Blätter (aus Eisessig); F: 205° (nach vorhergehender Bräunung) (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* 32, 286), 206° (B., M.), 195° (MAQUENNEScher Block) (FOSSE, *Bl.* [3] 25, 375). Löslich in warmem Alkohol (B., M.) und Benzol (F.; B., M.). Löslich in Essigsäure (B., M.), unlöslich in Alkalien (F.).

**4-Oxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 146)  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Gelbliche Nadelchen (aus Eisessig). F: 119,5°; leicht zersetzlich (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* 32, 285).

**1-Oxy-naphthaldehyd-(2)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 148)  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Schwach gefärbte Blättchen (aus Benzol). F: 115—116° (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* 30, 279).

**Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 149)  $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136° bis 137°; löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Natronlauge (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 31, 1324).

**Methyl-[1-äthoxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 149)  $C_{20}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ . F: 117° (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1947).

**Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 150)  $C_{18}H_{15}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$ . Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 159°; löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin, unlöslich in Natronlauge; färbt sich im Sonnenlicht dunkelbraun (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 31, 1324).

**Äthyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 152)  $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Citronengelbe Krystalle. F: 128°; löslich in Alkohol und Äther mit gelber Farbe, schwer löslich in heißem, kaum in kaltem Wasser (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 96).

**2-Oxy-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 155)  $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Prismen (aus Alkohol). F: 155°; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, in Säuren und Alkalien (P. COHN, *M.* 17, 108).

**3.5-Dichlor-2-oxy-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 156)  $C_{19}H_{14}ON_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$ . Gelbe sternförmig gruppierte Nadeln (aus Alkohol). F: 186°; unlöslich in Wasser (ANSCHÜTZ, SHORES, *A.* 346, 383). — Phenylhydrazinsalz  $C_{19}H_{14}ON_2Cl_2 + C_6H_5N_2$ . Weiße Nadeln (aus Benzol). Schmilzt zwischen

80° und 100°; sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton und Chloroform, weniger in kaltem Alkohol, sehr wenig in Petroläther (A., SH.).

**3,5-Dibrom-2-oxy-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{14}ON_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . Existiert in zwei Formen.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus 3,5-Dibrom-2-oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 156) und ca. 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol, neben der niedrigerschmelzenden Form; man filtriert die sich ausscheidende höherschmelzende Form ab; die Mutterlauge gewinnt man durch Einengen die niedrigerschmelzende Form (ANSCHÜTZ, LÖWENBERG, A. 346, 387). Beim Erhitzen der niedrigerschmelzenden Form über ihren Schmelzpunkt (A., L.). — Gelbe rhombenförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176—177°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 143°; geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die höherschmelzende Form über (A., L., A. 346, 387).

**4-Methoxy-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Existiert in zwei stereoisomeren Formen (vgl. HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3525; HANTZSCH, B. 26, 11).

a) Höerschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (OVERTON, B. 26, 23). — *B.* Beim Behandeln von 4-Methoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 159) mit freiem oder essigsauerm Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3525). Entsteht neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. 4-Methoxy-benzophenonchlorid (Bd. VI, S. 677) auf 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Chloroform (H., K.) oder besser in absol. Äther (O., B. 26, 22); man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Äther (H., K.; O.). — Prismen (aus Alkohol). F: 132° (H., K.; O.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, ziemlich in Äther, sehr leicht in Chloroform und Benzol (H., K.). — Wird durch konz. Säure in 4-Methoxy-benzophenon und Phenylhydrazin gespalten (H., K.; O.). Beim Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht ein unbeständiges Additionsprodukt, das durch Wasser in 4-Methoxy-benzophenon, salzsaures  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und salzsaures  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (?) gespalten wird und beim Behandeln mit trockenem Ammoniak die höherschmelzende neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form des 4-Methoxy-benzophenon-phenylhydrazons liefert (O.). Verhält sich analog gegen Benzoylchlorid (O.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (OVERTON, B. 26, 23). — *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Fast farbloses Krystallpulver (aus Äther). F: 90°; in Äther löslicher als die höherschmelzende Form (HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3526, 3527; O., B. 26, 22). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung tritt Spaltung in 4-Methoxy-benzophenon und Phenylhydrazin ein (O.). Geht beim Stehen mit Eisessig allmählich, rasch beim Behandeln der Chloroformlösung mit Chlorwasserstoff in die höherschmelzende Form über (O.). Beim Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht ein unbeständiges Additionsprodukt, das durch Wasser in 4-Methoxy-benzophenon, salzsaures  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und salzsaures  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (?) gespalten wird und das beim Behandeln mit trockenem Ammoniak größtenteils in die höherschmelzende Form des 4-Methoxy-benzophenon-phenylhydrazons übergeht (O.). Verbindet sich ebenso mit Benzoylchlorid (O.).

**4-Phenylsulfon-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{25}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Phenylsulfon-benzophenon (Bd. VIII, S. 163) und Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (NEWELL, Am. 20, 312). — Citronengelbe Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 184°. Spaltet sich beim Kochen mit starker Salzsäure in Phenylhydrazin und 4-Phenylsulfon-benzophenon.

**4-Methoxy-benzophenon-diphenylhydrazon**  $C_{26}H_{22}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Existiert in zwei stereoisomeren Formen (vgl. HANTZSCH, B. 26, 11).

a) Höerschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (OVERTON, B. 26, 32). — *B.* Aus 4-Methoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 159) und N,N-Diphenylhydrazin (S. 122) in Eisessig (O., B. 26, 30). Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form (s. u.), beim Erwärmen einer absolut-ätherischen Lösung von 4-Methoxy-benzophenonchlorid (Bd. VI, S. 677) und N,N-Diphenylhydrazin; man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Äther (O.). — Gelbe Prismen. F: 151—152°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Eisessig. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung tritt Spaltung in N,N-Diphenylhydrazin und 4-Methoxy-benzophenon ein. Verbindet sich direkt mit Acetylchlorid; Wasser zerlegt dieses Additionsprodukt wieder in Acetylchlorid und die höherschmelzende Form.

b) Niedrigerschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (OVERTON, B. 26, 32). — *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Gelbe Prismen (aus Chloroform). F: 115°. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung erfolgt



Spaltung in N,N-Diphenyl-hydrazin und 4-Methoxy-benzophenon. Liefert mit Acetylchlorid ein Additionsprodukt, das durch Wasser unter Rückbildung der niedrigerschmelzenden Form zerlegt wird.

**Benzoin-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . Existiert in zwei stereoisomeren Formen (vgl. SMITH, RANSOM, *Am.* **16**, 110; S., *Am.* **22**, 199).

a) Höherschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (SMITH, RANSOM, *Am.* **16**, 114). — B. Man erhitzt Benzoin (Bd. VIII, S. 166) längere Zeit mit überschüssigem Phenylhydrazin unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade, verdampft den Alkohol, behandelt mit Essigsäure und löst den Rückstand in heißem Benzol (PICKEL, *A.* **232**, 229; vgl. FREER, *Am.* **21**, 48). Entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) bei 3–4-stdg. Erhitzen von 20 g Benzoin mit 10 g Phenylhydrazin in 200 ccm 95%igem Alkohol (S., R., *Am.* **16**, 112). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 155° (P.), 158–159° (S., R.). Absoluter Alkohol löst bei 20° 2,2% (S., R.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (P.). Unlöslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren, löslich in warmer Essigsäure (S., R.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* **91**, 1581. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 2530,1 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* **142**, 581). — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme (S., R.). Bei der Einw. von salpetriger Säure in äther. Lösung entsteht eine Verbindung  $C_{20}H_{16}O_6N_6$  (s. u.) (S., *Am.* **22**, 206). Liefert bei kurzem Erhitzen mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Benzaldehyd eine Verbindung  $C_{47}H_{36}N_4$  (s. u.) (S., R.). Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in kalter ätherischer Lösung entstehen Benzanilid und Benzil (S., *Am.* **22**, 204). Mit 3-Nitro-benzoylchlorid entsteht [3-Nitro-benzoesäure]-anilid (FREER, *Am.* **22**, 402). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Benzilosazon (S. 174) (S., R.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (SMITH, RANSOM, *Am.* **16**, 114). — B. Man erhitzt Benzoin 2–3 Minuten mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und krystallisiert das Produkt aus Alkohol um (S., R., *Am.* **16**, 112; vgl. FREER, *Am.* **21**, 48; SMITH, *Am.* **22**, 198). — Weiße Nadeln. F: 106°; löslicher als die höherschmelzende Form; absoluter Alkohol löst bei 20° 8,8% (S., R.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* **91**, 1581. — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme (S., R.). Bei der Einw. von salpetriger Säure in äther. Lösung entsteht dieselbe Verbindung  $C_{20}H_{16}O_6N_6$  (s. u.) wie aus der höherschmelzenden Form (FREER, *Am.* **21**, 49; SMITH, *Am.* **22**, 206). Durch kurzes Erhitzen mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Benzaldehyd entsteht dieselbe Verbindung  $C_{47}H_{36}N_4$  (s. u.) wie aus der höherschmelzenden Form (S., R.). Verhält sich gegen Benzoylchlorid in kalter ätherischen Lösung (S.) sowie gegen 3-Nitro-benzoylchlorid (FREER, *Am.* **22**, 402) wie die höherschmelzende Form. Wandelt sich bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in die höherschmelzende Form um (S., R.; S., *Am.* **22**, 199). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Benzilosazon (S., R.).

Verbindung  $C_{20}H_{16}O_6N_6$ . B. Bei der Einw. von salpetriger Säure auf die niedrigerschmelzende (FREER, *Am.* **21**, 49) oder auf die höherschmelzende (SMITH, *Am.* **22**, 206) Form des Benzoin-phenylhydrazons in absol. Äther. — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (Zers.) (F.; S.). Löslich in Alkali mit intensiv roter Farbe (F.). Gibt mit Brom in Chloroformlösung ein Perbromid (F.).

Verbindung  $C_{47}H_{36}N_4$ . B. Bei kurzem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. der höherschmelzenden oder der niedrigerschmelzenden Form des Benzoin-phenylhydrazons mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (SMITH, RANSOM, *Am.* **16**, 114). — Tafeln (aus Eisessig). F: 215–216°. Schwer löslich in kochendem Alkohol und Äther.

**6-Oxy-3-methyl-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus Phenylhydrazin und 6-Oxy-3-methyl-benzophenon (Bd. VIII, S. 177) in siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig (AUWERS, *A.* **365**, 347). — Schwach gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 135,5°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger leicht in Methylalkohol und Äthylalkohol.

**6-Acetoxy-3-methyl-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Oxy-3-methyl-benzophenon-phenylhydrazon (s. o.) und Acetylchlorid in Pyridin bei 50° (AUWERS, *A.* **365**, 348). Man dampft eine Lösung von 6-Oxy-3-methyl-benzophenon-phenylhydrazon in alkoh. Natronlauge zur Trockne ein und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Acetylchlorid in Äther auf dem Wasserbade um (AU.). — Krystalle (aus Methylalkohol oder Ligroin). Erweicht bei 105°; schmilzt bei 107–108° zusammen. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur 6-Oxy-3-methyl-benzophenon-phenylhydrazon zurück.

**2'-Oxy-4-methyl-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 178)  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Schwach gelbgefärbte Krystalle (aus Benzol). F: 145° (ÜLLMANN, GOLDBERG, B. 35, 2813).

**[ $\alpha$ , $\gamma$ -Dinitro- $\delta$ -methoxy- $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-butylden]-phenylhydrazin**  $C_{23}H_{22}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$  s. S. 327.

**1-Oxy-fluorenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 188)  $C_{19}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot OH \\ C_6H_4 \end{smallmatrix}$ . Goldgelbe Nadeln. F: 173—174° (HEYL, B. 31, 3034; J. pr. [2] 59, 450).

**2 - Oxy - 2 - phenyl - hydrindon - (1) - phenylhydrazon (?)** (vgl. Bd. VIII, S. 194)  $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} \cdot C(OH) \cdot C_6H_5(?)$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol); F: 160°; die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich veilchenfarben und auf Zusatz von etwas Eisenchlorid blau; beim Stehen wird die schwefelsäure Lösung bordeauxrot und auf Zusatz von Eisenchlorid blaugrün (v. MILLER, ROHDE, B. 25, 2099).

**Anthrol-(2)-aldehyd-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 199)  $C_{21}H_{16}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} [CH] \\ [CH] \end{smallmatrix} C_6H_2(OH) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 224—225° (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, M. 30, 875).

**Phenylhydrazon des 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1)-ons-(4), Anhydro-acetonbenzil-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 201)  $C_{23}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH : C \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot OH \end{smallmatrix}$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 197°; schwer löslich in siedendem Alkohol (JAPP, BURTON, Soc. 51, 422).

**Phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-ons-(5)** (vgl. Bd. VIII, S. 204)  $C_{25}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C(OH) = C \cdot C_6H_5 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  ist desmotrop mit dem 5-Phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentandions-(4.5), S. 177.

**2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[2.4-dinitro-phenyl]-methid-(4)-phenylhydrazon-(1)**  $C_{23}H_{16}O_5N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C[CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CH \\ C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot OH \\ C[CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2] : CH \end{smallmatrix}$  Vgl. hierzu 1-Benzolazo-4-[2.4-dinitro-benzyl]-naphthol-(2)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C[CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2] : CH \\ C(N : N \cdot C_6H_5) = C \cdot OH \end{smallmatrix}$ , Syst. No. 2121.

**9 - Phenylhydrazono - 4 - [ $\alpha$ -oxy - benzyl] - fluoren**  $C_{26}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix}$  oder **9-Oxy-4-[ $\alpha$ -phenylhydrazono-benzyl]-fluoren**  $C_{26}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CH \cdot OH \end{smallmatrix}$  (vgl. Bd. VIII, S. 216). Gelbe Kryställchen. F: 194° (Zers.); ziemlich löslich in Alkohol (GÖRZ, M. 23, 43).

**Phenylhydrazon des 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-ons-(5)** (vgl. Bd. VIII, S. 220)  $C_{30}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH = C(C_6H_5) \\ CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \end{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot OH$ . Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 197° (SMITH, B. 26, 67).

**Phenylhydrazon des 1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopenten-(1)-ol-(3)-ons-(5), „Phenanthroxylphenylaceton-phenylhydrazon“** (vgl. Bd. VIII, S. 220)  $C_{25}H_{22}ON_2 =$

$C_6H_4 \cdot C \equiv C(C_6H_5) \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Rotbraune Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 181° bis 184° (Zers.); schwer löslich in Alkohol, Äther und Methylalkohol (LANG, M. 26, 204).

**Phenylhydrazon des 1-Phenyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-ons-(5), „Isophenanthroxenphenylacetone-phenylhydrazon“** (vgl. Bd. VIII, S. 221)  $C_{23}H_{22}ON_2 = C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Hellrote Nadeln. Beginnt oberhalb 150°, sich zu zersetzen, und schmilzt bei 191° (LANG, M. 26, 210).

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**Glycerinaldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Einengen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Glycerinaldehyd (Bd. I, S. 845) mit einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin bei 50–60° (WOHL, NEUBERG, B. 33, 3100). — Plättchen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei 120°. Zersetzt sich gegen 220° unter Gasentwicklung. Fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser, etwas löslich in kalten Alkoholen und Äther, leicht in heißem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr leicht in heißem Pyridin.

**Glycerinaldehyd-diphenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glycerinaldehyd und N.N-Diphenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (W., N., B. 33, 3101). — F: 133°.

**$\alpha, \alpha'$ -Bis-phenylsulfon-aceton-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus  $\alpha, \alpha'$ -Bis-phenylsulfon-aceton (Bd. VI, S. 308) in Alkohol, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbad (R. OTTO, W. OTTO, J. pr. [2] 36, 421). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in heißem Alkohol.

**$\alpha$ -Phenylsulfon- $\alpha'$ -[ $\beta$ -naphthylsulfon]-aceton-phenylhydrazon**  $C_{25}H_{22}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Phenylsulfon- $\alpha'$ -[ $\beta$ -naphthylsulfon]-aceton (Bd. VI, S. 661) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in 50%igem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140° (TROEGER, BOLM, J. pr. [2] 55, 413). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, unlöslich in Äther.

**$\alpha$ -p-Tolylsulfon- $\alpha'$ -[ $\beta$ -naphthylsulfon]-aceton-phenylhydrazon**  $C_{26}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ . B. Analog der des  $\alpha$ -Phenylsulfon- $\alpha'$ -[ $\beta$ -naphthylsulfon]-aceton-phenylhydrazons (s. o.) (TROEGER, BOLM, J. pr. [2] 55, 410). — Goldgelbe Nadelchen (aus Benzol). F: 186°.

**Bis-phenylhydrazon des Propanol-(3)-on-(2)-als-(1),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha, \beta$ -bis-phenylhydrazono-propan, Phenylglycerosazon**  $C_{15}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus rohem Glycerinaldehyd (Bd. I, S. 845) mit salzsaurem Phenylhydrazin und krystallisiertem Natriumacetat; die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden mit Benzol gewaschen (E. FISCHER, TAFEL, B. 20, 1089, 3386). Man spaltet Glycerinaldehyd-diäthylacetal (Bd. I, S. 846) mit verd. Mineralsäure und behandelt die hierdurch erhaltene Glycerinaldehyd-Lösung mit essigsäurem Phenylhydrazin (WOHL, B. 31, 1800). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dioxy-aceton (Bd. I, S. 846) in essigsaurer Lösung (PILOTY, B. 30, 3165). Aus Dioxy-aceton-oxim (Bd. I, S. 848) und überschüssigem Phenylhydrazin (PILOTY, RUFF, B. 30, 1662). — Gelbe Blätter (aus Benzol). Schmilzt bei 131° und zersetzt sich gegen 170° unter Gasentwicklung (E. F., T., B. 20, 1089). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Benzol, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig (E. F., T., B. 20, 1089). Reduziert in der Wärme FÄHLING'sche Lösung (E. F., T., B. 20, 1089).

**Bis-methylphenylhydrazon des Propanol-(3)-on-(2)-als-(1),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha, \beta$ -bis-methylphenylhydrazono-propan, Methylphenylglycerosazon**  $C_{17}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glycerose (Gemisch von Dioxy-aceton und Glycerinaldehyd) (vgl. Bd. I, S. 847) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in essigsaurer alkoholisch-wäßriger Lösung (NEUBERG, B. 35, 964). — Gelbliche Nadeln (aus 40%igem Alkohol). Schmilzt bei 127–130° unter Gasentwicklung.

**Bis-phenylhydrazon des Butanol-(3)-on-(2)-als-(1),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha, \beta$ -bis-phenylhydrazono-butan**  $C_{16}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Durch

3-tägige Einw. von 9 g Phenylhydrazin auf eine Lösung von 3 g  $\beta$ -Methyl-glycerinaldehyd (Bd. I, S. 848) in der dreifachen Menge Wasser und 9 ccm Essigsäure bei 37° (WOHL, FRANK, *B.* 35, 1908). Man verseift  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -benzoyloxy- $\beta$ -oxo-butan oder  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -benzoyloxy- $\beta$ -oxo-butan (Bd. IX, S. 149) mit eiskalter verdünnter Kalilauge, säuert mit Essigsäure an und versetzt die filtrierte Lösung mit Phenylhydrazin, gelöst in verd. Essigsäure (DIELS, STEPHAN, *B.* 42, 1790). — Goldschimmernde quadratische Blättchen (aus Methylalkohol), hellgelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 171,5° (korr.) (W., F.), 174° (D., St.). Zersetzt sich bei 198°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, kaum löslich in Petroläther (W., F.).

**Bis-phenylhydrazon des 2-Methyl-butanol-(2)-on-(3)-als-(4),  $\beta$ -Oxy- $\gamma,\delta$ -bis-phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-butan**  $C_{17}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(OH) : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . *B.* Man versetzt 50 g asymm. Dimethyl-allen (Bd. I, S. 252) unter Kühlung allmählich mit 64 g unterchloriger Säure in 1%iger Lösung und behandelt die Fraktion vom  $Kp_{10}$ : 80—90° des Reaktionsprodukts [Gemisch von  $CH_2Cl \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  und  $CH_2Cl \cdot CO \cdot CCl(CH_3)_2$ ] in alkoh. Lösung mit einer 10%igen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (SMIRNOW, *Ж.* 36, 1185, 1189, 1190). — Goldglänzende Kryställchen. F: 141°.

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexandiol-(1,2)-ons-(3)**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$ . *B.* Aus dem 1-Methyl-cyclohexandiol-(1,2)-on-(3) (Bd. VIII, S. 225) und essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte (HARRIES, *B.* 35, 1177). — Gelbliche Nadelchen (aus Alkohol). Sintert bei 140°, schmilzt bei 143°. Sehr zersetzlich.

**Phenylhydrazon des p-Menthandiol-(1,8)-ons-(2), Ketoterpin-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} C(OH)(CH_3) - CH_2 \\ CH_2 \cdot CH[C(OH)(CH_3)_2] \end{smallmatrix} > CH_2$ . *B.* Aus der wäßr. Lösung des Ketoterpins (Bd. VIII, S. 226) mit essigsaurem Phenylhydrazin (BAEYER, *B.* 31, 3216). — Würfel (aus Alkohol), Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 150—160° unter Zersetzung.

**Bis-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-dions-(2,3)**  $C_{19}H_{22}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$ . Eine Verbindung  $C_{19}H_{20}N_4$ , die als Anhydrierungsprodukt des Bis-phenylhydrazons des 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-dions-(2,3) aufgefaßt werden kann, s. S. 116.

**Bis-phenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dions-(4,6)**  $C_{20}H_{22}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) - CH \\ CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ . *B.* Bei 35—40-stdg. Kochen von 2,4-Dimethyl-chinol (Bd. VIII, S. 22) und Phenylhydrazin in Äther, neben 4-Benzolazo-m-xylo (Syst. No. 2098) und bisweilen etwas 4,6-Bis-benzolazo-m-xylo (Syst. No. 2104) (BAMBERGER, REBER, *B.* 40, 2270). — Citronengelbe Nadelchen (aus heißem Benzol, Alkohol oder Ligroin). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 168,5—169,5° nach vorheriger Bräunung. Kaum löslich in Wasser, schwer in Petroläther und kaltem Ligroin, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht löslich in kaltem Äther, leicht in warmem Äther und Ligroin, sehr leicht in heißem Alkohol, Benzol und kaltem Aceton. — Die alkoh. Lösung reduziert FEHLINGSche Lösung und Quecksilberoxyd nicht, wohl aber Silbernitrat bei längerer Einw. Gibt mit Eisenchlorid in heißem Alkohol 4,6-Bis-benzolazo-m-xylo. Liefert in Aceton mit etwas Salzsäure in einer Leuchtgasatmosphäre das 5-Phenylhydrazino-2,4-dimethyl-azobenzol [Phenylhydrazon des 4-Benzolazo-1,3-dimethyl-cyclohexadien-(1,3)-ons-(6), Syst. No. 2188].

**Oxy-o-quinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Dioxy-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**4-Oxy-o-quinon-bis-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH \\ (C : N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ . *B.* Beim Verseifen von 4-Acetoxy-o-quinon-phenylhydrazon-(2)-acetylphenylhydrazon-(1) (S. 240) mit alkoh. Kalilauge (ORNDORFF, THEBAUD, *Am.* 26, 163). — Dunkelrote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 160°. Löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Alkohol. Löslich in Kalilauge und Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichbraun. — Bei Reduktion mit Zink und Essigsäure entsteht Anilin und 3,4-Diamino-phenol(?).



leiten von Luft bei Zimmertemperatur die  $\beta$ -Form des 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-benzil-bis-phenylhydrazons (S. 229) (BILTZ, WIENANDS, A. 308, 14; B., AMME, A. 321, 23 Anm.), bei  $-11^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$  dessen  $\alpha$ -Form (B., A., A. 321, 24). Wird durch saures Hydr-oxy-lamin in Vanillinoxim (Bd. VIII, S. 259) verwandelt (FUDLA, M. 23, 913).

**3,4-Dimethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Veratrumaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Beim leichten Erwärmen von Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) in Alkohol mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (JULIUSBERG, B. 40, 119). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $121^{\circ}$ .

**3-Methoxy-4-phenacyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Vanillin-phenacyl-äther-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von Vanillinphenacyläther (Bd. VIII, S. 258) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (ERNHORN, v. HOFE, B. 27, 2464). Aus Vanillinphenylhydrazon und  $\omega$ -Brom-acetophenon durch langsames Versetzen mit alkoh. Kali (E., v. H.). — Gelbe Schüppchen (aus absol. Alkohol). F:  $161^{\circ}$ .

**Glykovanillin-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$  s. bei Glykovanillin, Syst. No. 4776.

**4-Methoxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Isovanillin-benzoat-phenylhydrazon** (vgl. Bd. IX, S. 155)  $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Gelbe Prismen (aus viel Alkohol). F:  $187^{\circ}$  (korr.) (PSCHORR, STÖHRER, B. 35, 4398).

**3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Vanillin-benzoat-phenylhydrazon** (vgl. Bd. IX, S. 155)  $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F:  $209-210^{\circ}$  (korr.); leicht löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser (POPOVICI, B. 40, 3505).

**3,4-Dibenzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Protocatechualdehyd-dibenzoat-phenylhydrazon** (vgl. Bd. IX, S. 155)  $C_{27}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ . Gelbe Blättchen. F:  $167^{\circ}$  (HARDUCK, B. 36, 2930).

**2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 2-Nitro-vanillin-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 261)  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Ziegelrote Prismen (aus Essigsäure). F:  $161-162^{\circ}$  (PSCHORR, SUMULEANU, B. 32, 3409).

**2-Nitro-3-oxy-4-methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 2-Nitro-isovanillin-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 261)  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Dunkelviolette Nadelbüschel (aus Eisessig). F:  $157-158^{\circ}$  (korr.) (PSCHORR, STÖHRER, B. 35, 4396).

**2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 2-Nitro-veratrumaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 261)  $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . Safrangelbe Tafeln (aus Eisessig). F:  $194^{\circ}$  (korr.) (PSCHORR, SUMULEANU, B. 32, 3409).

**2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxymethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 2-Nitro-vanillin-acetat-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 261)  $C_{16}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Rotbraune, meist sechseckige Blättchen. F:  $154^{\circ}$  (korr.); leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und Eisessig (P., St., B. 32, 3408).

**2-Nitro-3-methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 2-Nitro-vanillin-benzoat-phenylhydrazon** (vgl. Bd. IX, S. 155)  $C_{21}H_{17}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Goldgelbe Tafeln (aus Eisessig). F:  $192^{\circ}$  (POPOVICI, B. 40, 3506).

**5-Nitro-3-oxy-4-methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 5-Nitro-isovanillin-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 262)  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Gelbrote Prismen (aus Alkohol). F:  $170^{\circ}$  (korr.) (PSCHORR, STÖHRER, B. 35, 4398).

**5-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 5-Nitro-veratrumaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 262)  $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . Gelbliche Blättchen. F:  $108-110^{\circ}$  (P., St., B. 35, 4399).

**5-Nitro-4-methoxy-3-acetoxymethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 5-Nitro-isovanillin-acetat-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 262)  $C_{16}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $165^{\circ}$  (korr.) (P., St., B. 35, 4398).

**5-Nitro-4-methoxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 5-Nitro-isovanillin-benzoat-phenylhydrazon** (vgl. Bd. IX, S. 155)  $C_{21}H_{17}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F:  $205-206^{\circ}$  (korr.) (P., St., B. 35, 4399).

**6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 6-Nitro-isovanillin-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 262)  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F:  $200-201^{\circ}$  (korr.) (P., St., B. 35, 4396).

**6-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**, **6-Nitro-veratrum-aldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 262)  $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . Rotbraune, meist vierseitige Plättchen. F: 216—218° (korr.) (PSCHORR, SUMULEANU, B. 32, 3412).

**2,6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon**, **2,6-Dinitro-iso-vanillin-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 262)  $C_{14}H_{12}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H(NO_2)_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 185° (korr.) (PSCHORR, STÖHRER, B. 35, 4394).

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-methylphenylhydrazon**, **Vanillin-methyl-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 247)  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (OTT, M. 26, 342).

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-äthylphenylhydrazon**, **Vanillin-äthylphenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 247)  $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 83—86°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (O., M. 26, 343).

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-diphenylhydrazon**, **Vanillin-diphenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 247)  $C_{20}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 125—127° (OTT, M. 26, 343); 130—131° (MAURENBRECHER, B. 39, 3586; C. 1907 I, 18). Mäßig löslich in Ligroin (O.).

**Oxy-methyl-chinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(OH) : O$ . Vgl. hierzu 4,6-Dioxy-2-methyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**2-Oxymethyl-p-chinon-phenylhydrazon-(4)**  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH} \cdot C(CH_3) \cdot OH \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \cdot CO$ . Vgl. hierzu 4-Oxy-3-oxymethyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_3(CH_2 \cdot OH) \cdot OH$ , Syst. No. 2126.

**2,4-Dioxy-acetophenon-phenylhydrazon**, **Resacetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 266)  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH)_2$ . Schwach gelbe Tafeln (aus Xylol). F: 159° (MICHAEL, PALMER, Am. 7, 276), 158° (CRÉPIEUX, Bl. [3] 6, 154).

**2-Oxy-4-methoxy-acetophenon-phenylhydrazon**, **Päonol-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim einmaligen Aufkochen von Päonol (Bd. VIII, S. 267) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäbr. Lösung (TIEMANN, B. 24, 2854). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Phenylhydrazon des Resacetophenons in alkal. Lösung (TORREY, KIPPER, Am. Soc. 29, 80; 30, 847). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (TIE.), 108° (TO., K.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin (TIE.); unlöslich in wäbrigem Alkali und Ammoniak (TO., K.).

**2,4-Diäthoxy-acetophenon-phenylhydrazon**, **Resacetophenon-diäthyläther-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 2,4-Diäthoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 268) und Phenylhydrazin (BÜLOW, SAUTERMEISTER, B. 37, 366). — Hexagonale Krystalle (aus Alkohol). F: 109°.

**2(?) - Oxy-4(?) - acetoxy-acetophenon-phenylhydrazon**, **Resacetophenon-4(?) - acetat-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2(?) - Oxy-4(?) - acetoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 268) und Phenylhydrazin in Alkohol (TORREY, KIPPER, Am. Soc. 30, 849; DARSE, B. 41, 1621). — Goldgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 130° (D.), 127—128° (T., K.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Chloroform. unlöslich in Benzol; löst sich in wäbr. Alkalien, wahrscheinlich unter Abspaltung der Acetylgruppe (T., K.).

**2-Oxy-4-benzoyloxy-acetophenon-phenylhydrazon**, **Resacetophenon-4-benzoat-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. TORREY, KIPPER, Am. Soc. 30, 845, 848. — B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf eine alkal. Lösung des Resacetophenon-phenylhydrazons (s. o.) (T., K., Am. Soc. 29, 80; 30, 848). Aus Phenylhydrazin und Resacetophenon-dibenzoat (Bd. IX, S. 155) (T., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183°. Löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in kalter wäbriger Natronlauge, leicht löslich darin beim Erwärmen.

**3,5-Dibrom-2,4-dioxy-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 270)  $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6HBr_2(OH)_2$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (DARSE, B. 41, 1622).

**eso-Nitro-2,4-dioxy-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 270)  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$ . Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol + Essigsäure). F: 232—234°; etwas löslich in Benzol mit bräunlicher, in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig mit rötlicher Farbe; löslich in wäbr. Alkalien (TORREY, KIPPER, Am. Soc. 30, 849).

**5-Brom-3,6-dinitro- oder 3-Brom-5,6-dinitro-2,4-dioxy-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 270)  $C_{14}H_{11}O_6N_4Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6Br(NO_2)_2(OH)_2$ . Rote Nadeln. F: 236° (DAHSE, B. 41, 1624).

**2,5-Dimethoxy-acetophenon-phenylhydrazon, Chinacetophenon-dimethyläther-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 271)  $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . Gelbliche prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°; wenig beständig (KAUFFMANN, BEISSWENGER, B. 38, 792).

**2(?) - Oxy - 5(?) - acetoxy - acetophenon - phenylhydrazon, Chinacetophenon-5(?) - acetat-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 272)  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 147° (KLINGER, KOLVENBACH, B. 31, 1216).

**4-Oxy-3-methoxy-acetophenon-phenylhydrazon, Acetovanillon-phenylhydrazon, Apocynin-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 272)  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Weiße Krystalle (aus heißem Wasser). F: 125° (NEITZEL, B. 24, 2867), 126° (korr.) (FINNEMORE, Soc. 93, 1516).

**4,5-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 275)  $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (PERKIN, WEIZMANN, Soc. 89, 1651).

**4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 276)  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 159° (GATTERMANN, A. 357, 347).

**4,6-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 276)  $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)_2$ . Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 100° bis 101° (G., A. 357, 373).

**6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 277)  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Gelblichweiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 142° (STOERMER, BEHN, B. 34, 2457).

**2,4-Dioxy-propiofenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 279)  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$ . F: 115°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unbeständig (GOLDZWEIG, KAISER, J. pr. [2] 43, 92).

**2-Oxy-4-methoxy-propiofenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 279)  $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 101° (TAHARA, B. 25, 1297).

**2,5-Dioxy-propiofenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 280)  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$ . F: 100°; leicht löslich in Alkohol und Äther (GOLDZWEIG, KAISER, J. pr. [2] 43, 94).

**$\alpha,\beta$ -Dioxy-hydrozimtaldehyd-phenylhydrazon,  $\beta$ -Phenyl-glycerinaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 282)  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . Weiße Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 166°, schmilzt bei 170,5° (korr.) und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur; leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther und Benzol (E. FISCHER, HOFFA, B. 31, 1996).

**6-Methoxy-4-[ $\beta,\gamma$ -dibrom-propyl]-o-chinon-phenylhydrazon-(2)**  $C_{16}H_{16}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH} : C(CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br) \end{array} \begin{array}{c} \text{C}(O \cdot CH_3) \\ \text{CH} \end{array}$ . Vgl. hierzu 6-Oxy-5-methoxy-3-[ $\beta,\gamma$ -dibrom-propyl]-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2126.

**2,5-Dimethoxy-palmitophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 287)  $C_{30}H_{46}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2] \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . Weiße Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich an der Luft; F: 64° (KAUFFMANN, GROMBACH, A. 344, 68).

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -[2-oxy-phenyl]-äthan, 2-Oxy-phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon, 2-Oxy-phenylglyoxal-phenylosazon**  $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Kochen von 2-Oxy-mandelsäurealdehyd (Bd. VIII, S. 275) mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (STOERMER, A. 313, 97). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol) F: 197°.

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-äthan, 4-Äthoxy-phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon, 4-Äthoxy-phenylglyoxal-phenylosazon**  $C_{22}H_{22}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen des Monohydrats des 4-Äthoxy-phenylglyoxals (Bd. VIII, S. 287) mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Eisessig auf



dem Wasserbad (SÜDERBAUM, *Öf. Sv.* 1893, 211). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

**Glykoferulaaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{26}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ , s. bei Glykoferulaaldehyd, Syst. No. 4776.

**6 - Methoxy - 4 - propenyl - o - chinon - phenylhydrazon - (2)**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{C}(O \cdot CH_3) \\ \text{CH} : C(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > CH$ . Vgl. hierzu 6-Oxy-5-methoxy-3-propenyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**6 - Methoxy - 4 - allyl - o - chinon - phenylhydrazon - (2)**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{C}(O \cdot CH_3) \\ \text{CH} : C(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \end{smallmatrix} > CH$ . Vgl. hierzu 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**2 - Oxy - 5 - methyl - isophthalaldehyd - bis - phenylhydrazon, Oxyvitinaldehyd - bis - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 290)  $C_{21}H_{20}ON_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$ . Gelbbraune Nadeln. F: 185° (Zers.); leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser (ULLMANN, BRITTNER, B. 42, 2546).

**2 - Methoxy - 5 - methyl - isophthalaldehyd - bis - phenylhydrazon, Methoxyvitinaldehyd - bis - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 290)  $C_{23}H_{22}ON_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH)_2C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 185,5° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Benzol und Alkohol, löslich in warmem Eisessig (U., B., B. 42, 2544).

**$\alpha$  - Phenoxy -  $\alpha$  - anisal - acetone - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 291)  $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(O \cdot C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Goldgelbe Blättchen. F: 101°; sehr beständig (STOERMER, WEHLN, B. 35, 3556).

**4 - Oxy - 2,5 - dimethyl - isophthalaldehyd - bis - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 293)  $C_{22}H_{22}ON_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH)_2C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ . Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 209° (Zers.) (ANSELMINO, B. 35, 4105).

**Oxy - naphthochinon - mono - phenylhydrazon**  $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(OH) \cdot O$ . Vgl. hierzu die Artikel Benzolazo-dioxy-naphthalin  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(OH)_2$ , Syst. No. 2129.

**4 - Äthoxy - naphthochinon - (1,2) - imid - (1) - phenylhydrazon - (2)**  $C_{15}H_{17}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C : (NH) \text{---} C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ C(O \cdot C_2H_5) : CH \end{smallmatrix}$ . Vgl. hierzu 3-Benzolazo-4-amino-naphthol-(1)-äthyläther  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(NH_2) = C : N : N \cdot C_6H_5 \\ C(O \cdot C_2H_5) : CH \end{smallmatrix}$ , Syst. No. 2185.

**2,6-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 310)  $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$ . Gelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Zersetzt sich von 200° an und schmilzt bei etwa 230° (GATTERMANN, A. 357, 344).

**2 - Oxy - 5 - methoxy - benzophenon - phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 313)  $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (KAUFFMANN, GROMBACH, A. 344, 49), 146—147° (AUWERS, A. 365, 351).

**2,5-Dimethoxy-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . Weiße Krystalle (aus Alkohol + etwas Eisessig). F: 126° (KAUFFMANN, GROMBACH, B. 38, 797; A. 344, 49).

**5-Methoxy-2-acetox-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Oxy-5-methoxy-benzophenon-phenylhydrazon (s. o.) und Acetylchlorid in Pyridin bei —5° und dann bei Zimmertemperatur (AUWERS, A. 365, 351). Man dampft eine Lösung des 2-Oxy-5-methoxy-benzophenon-phenylhydrazons in alkoh. Natronlauge zur Trockne ein und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Acetylchlorid in Äther um (Av.). — Gelbe Prismen (aus Eisessig), Nadelchen (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther. — Wird durch kalte alkoh. Lauge zu 2-Oxy-5-methoxy-benzophenon-phenylhydrazon verseift.

**2,2'-Dioxy-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 313)  $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ . Farblose Blättchen. F: 152°. Löslich in Kalilauge (GRAEBE, FEER, B. 19, 2610).

**2,2'-Diäthoxy-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 314)  $C_{23}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $114^0$  (G., F., B. 10, 2611).

**5,5'-Dibrom-2-oxy-2'-äthoxy-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 314)  $C_{21}H_{18}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_3Br \cdot OH) \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $165^0$ ; ziemlich schwer löslich in warmem Alkohol, leichter in Essigester und Benzol (DIELS, ROSENEMUND, B. 30, 2360).

**5,5'-Dibrom-2,2'-diäthoxy-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 315)  $C_{23}H_{22}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ . Krystalle (aus Essigester). Sintert bei  $130^0$ , schmilzt bei  $133^0$ ; leicht löslich in Äther, Chloroform, sehr schwer in siedendem Alkohol (DIELS, BUNZL, B. 38, 1493).

**3,4-Dimethoxy-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 316)  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $174^0$  (BRÜGGEMANN, J. pr. [2] 53, 253).

**4,4'-Dimethoxy-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 317)  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F:  $123-124^0$  (SCHNACKENBERG, SCHOLL, B. 36, 655).

**Lapachol-mono-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 326)  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_4(:O)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F:  $108-109^0$ ; schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (PATERNÖ, MINUNNI, G. 19, 613).

**Bis- $[\beta$ -oxy- $\beta$ -(5-chlor-2-nitro-phenyl)-äthyl]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 328)  $C_{22}H_{20}O_6N_4Cl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2]_2$ . Tiefrote Nadelchen (aus Eisessig). F:  $193,5^0$ ; löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Ligroin (EICHENGRÜN, EINHORN, A. 262, 142).

**3-Oxy-phenanthrenchinon-phenylhydrazon-(9 oder 10)**  $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{14}H_7(OH) : O$ . Vgl. hierzu das 10 oder 9-Benzolazo-3,9-oder-3,10-dioxy-phenanthren  $C_6H_5 \cdot N : N : C_{14}H_7(OH)_2$ , Syst. No. 2130.

**3-Acetoxy-phenanthrenchinon-phenylhydrazon-(9 oder 10)**  $C_{22}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu das 10 oder 9-Benzolazo-9 oder 10-oxy-3-acetoxy-phenanthren  $C_6H_5 \cdot N : N : C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2130.

**Mono-phenylhydrazon des 4- $[\beta$ -Anisoyl-vinyl]-benzaldehyds** (vgl. Bd. VIII, S. 350)  $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Pyridin). F:  $208^0$  (Zers.) (v. LENDENFELD, M. 27, 979).

**Mono-phenylhydrazon des 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinons-(1,4) bzw. 4-Oxy-3-phenyl-naphthochinons-(1,2)**  $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_4(C_6H_5)(OH) : O$ . Vgl. hierzu x-Benzolazo-x,x-dioxy-2-phenyl-naphthalin  $C_6H_5 \cdot N : N : C_{10}H_4(C_6H_5)(OH)_2$ , Syst. No. 2130.

**[2-Oxy-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-keton-phenylhydrazon** oder **[2-Oxy-phenyl]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 358)  $C_{23}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Durchsichtige Krystalle (aus Benzol), die beim Trocknen weiß werden (PHOMINA, A. 257, 92).

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuchs nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**Phenyl-d-erythrosazon, Phenyl-l-threosazon**  $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf d-Erythrose (Bd. I, S. 855) (RUFF, B. 32, 3676) oder auf l-Threose (Bd. I, S. 856) (R., B. 34, 1371). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt rasch erhitzt bei  $164^0$  (korr.), zersetzt sich bei  $165^0$  (R., B. 32, 3676).

**Phenyl-l-erythrosazon, Phenyl-d-erythrulosazon**  $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus l-Erythrose (Bd. I, S. 855) mit essigsauerm Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat (WOHR, B. 32, 3670). Aus d-Erythrulose

(Bd. I, S. 856) und Phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (BERTRAND, *C. r.* 130, 1332; *A. ch.* [8] 3, 262). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 163—164° (korr.) (W.), 164° (korr.) (RUFF, *B.* 34, 1367), ca. 174° (MAQUENNEScher Block) (B.). Ziemlich löslich in siedendem Benzol, sehr leicht in Aceton und Alkohol (B.).

**Phenyl-dl-erythrosazon**  $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei der Einw. von essigsauerm Phenylhydrazin auf die Reaktionsprodukte, die man aus natürlichem Erythrit (Bd. I, S. 525) durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,18) (E. FISCHER, *TAFEL*, *B.* 20, 1090), durch Elektrolyse in wäßr. Lösung (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 285) oder durch Behandlung der wäßr. Lösung mit Ferrosulfat und Hydroperoxyd (FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 7) erhält. Entsteht auch, wenn man Glykolaldehyd (Bd. I, S. 817) bei 0° 15 Stdn. mit 10/iger Natronlauge stehen läßt, dann mit Essigsäure ansäuert und mit Phenylhydrazin + Essigsäure auf dem Wasserbad erwärmt (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* 25, 2553; JACKSON, *Soc.* 77, 130). Aus dl-Erythrose (Bd. I, S. 855) und Phenylhydrazin (RUFF, *B.* 34, 1367). — Goldgelbe Nadelchen (aus Benzol). F: 167° (F.E., J.; J.), 166—168° (E. F., L.), 164° (korr.) (R.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter in Äther und in heißem Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig (E. F., T.). Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme (E. F., T.).

**Methyl-phenyl-dl-erythrosazon**  $C_{18}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Oxydation von natürlichem Erythrit (Bd. I, S. 525) mit Hydroperoxyd + Ferrosulfat, Eindampfen der mit Bariumcarbonat versetzten Flüssigkeit im Vakuum bei 40° und Digerieren der alkoholisch-essigsauen Lösung des Rückstandes mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) bei 40° (NEUBERG, *B.* 35, 2627). — Rotstichig gelbe Krystalle (aus Benzol). Der Schmelzpunkt — zuerst 158—159° (korr.) — ist nach 2 Tagen auf 140—143° gesunken. Leicht löslich in organischen Mitteln, besonders in Pyridin und Alkohol.

**Bis-phenylhydrazon des Pentandiol-(3.4)-on-(2)-als-(1),  $\gamma,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -bis-phenylhydrazono-pentan**  $C_{17}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus der durch Abbau der Rhamnose (Bd. I, S. 870) erhältlichen Methyltetrose (Bd. I, S. 856) mit Phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (E. FISCHER, *B.* 29, 1381). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 171—174° (E. F.), 172—173° (korr.) (RUFF, H. KOHN, *B.* 35, 2365). Schwer löslich in heißem Wasser und Äther, leicht in Alkohol (E. F.).

**Bis-phenylhydrazon des Pentandiol-(4.5)-on-(2)-als-(1),  $\delta,\epsilon$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -bis-phenylhydrazono-pentan**  $C_{17}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dem durch Abbau der Isosaccharinsäure erhaltenen Pentantriol-(1.4.5)-on-(2) (Bd. I, S. 857) mit Phenylhydrazin in wäßrig-essigsaurer Lösung (RUFF, MEUSSER, FRANZ, *B.* 35, 2368). — Hellgelbe Nadeln mit Krystallbenzol (aus Benzol). F: 125°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, Chloroform. Dreht in alkoh. Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nicht.

**Bis-phenylhydrazon des Pentandiol-(1.4 oder 4.5)-dions-(2.3),  $\alpha,\delta$ - oder  $\delta,\epsilon$ -Dioxy- $\beta,\gamma$ -bis-phenylhydrazono-pentan**  $C_{17}H_{20}O_2N_4 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $CH_3 \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Pentantriol-(1.2.4)-on-(3) (Bd. I, S. 857) und Phenylhydrazin (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 226). — F: 180—181°.

**Dioxy-chinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(OH)_2 : O$ . Vgl. hierzu 4 oder 5-Benzolazo-pyrogallol und Benzolazophlorogucin  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

**2.3.4-Trioxo-benzaldehyd-phenylhydrazon, Pyrogallolaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 388)  $C_{13}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(OH)_3$ . Gelbliche Blättchen. F: 161° (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* 32, 282).

**2.4.5-Trioxo-benzaldehyd-phenylhydrazon, Oxyhydrochinonaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 388)  $C_{13}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(OH)_3$ . Gelbliche Blättchen. F: 200° (G., K., *B.* 32, 283).

**2.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Asarylaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 389)  $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 120—121° (RIZZA, BUTLEROW, *W.* 19, 6).

**2.3.4-Trioxo-acetophenon-phenylhydrazon, Gallacetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 393)  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_2(OH)_3$ . Hellgelbe Krystalle. F: 146° (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 6, 158).

**2-Oxy-3,4-dimethoxy-acetophenon-phenylhydrazon**, Gallacetophenon-3,4-dimethyläther-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 393)  $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$ . Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 171° (PERKIN, WEIZMANN, Soc. 89, 1655).

**2-Oxy-4,6-dimethoxy-acetophenon-phenylhydrazon**, Fisetoldimethyläther-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 395)  $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3 \cdot C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 55–57° (HERZIG, v. SMOLUCHOWSKI, M. 14, 41), 60–61° (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, B. 32, 1026).

**Dioxy-dimethyl-chinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6(CH_3)_2(OH)_2 \cdot O$ . Vgl. hierzu 2,4,6-Trioxy-3,5-dimethyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6(CH_3)_2(OH)_2$ , Syst. No. 2131.

**$\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxy- $\gamma$ -phenyl-butyrnaldehyd-phenylhydrazon**, Phenyltetrose-phenylhydrazon (vgl. Bd. VIII, S. 399)  $C_{15}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . Blättchen (aus Wasser). Schmilzt gegen 154°; schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol (E. FISCHER, STEWART, B. 25, 2560).

**Oxy-formyl-chinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CHO)(OH) \cdot O$ . Vgl. hierzu 5-Benzolazo-2,4-dioxy-benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_2(CHO)(OH)_2$ , Syst. No. 2137.

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -[3,4-dioxy-phenyl]-äthan**, 3,4-Dioxy-phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon, 3,4-Dioxy-phenylglyoxal-phenyllosazon  $C_{20}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_2(OH)_2$ . B. Durch Kochen von 4-Dichloracetyl-brenzcatechin (Bd. VIII, S. 274) mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BRUNNS, B. 34, 93). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Methylalkohol). F: 153°. Leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Äther. Zersetzt sich an der Luft allmählich unter Grünfärbung.

**2,4- oder 4,6-Dioxy-isophthalaldehyd-bis-phenylhydrazon**, Resorcin-dialdehyd-bis-phenylhydrazon  $C_{20}H_{18}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$ . B. Aus Resorcin-dialdehyd (Bd. VIII, S. 402) mit überschüssigem essigsauerm Phenylhydrazin in verd. Alkohol (RUDOLPH, A. 248, 105) oder mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Zusatz von Natriumacetat (MARCUS, B. 24, 3652). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 230° (Zers.) (R.; M.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol (M.).

**$\beta,\gamma$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -[6-nitro-3,4-dimethoxy-phenyl]-propan**, [6-Nitro-3,4-dimethoxy-benzyl]-glyoxal-bis-phenylhydrazon, [6-Nitro-3,4-dimethoxy-benzyl]-glyoxal-phenyllosazon  $C_{23}H_{22}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, Soc. 95, 389. — B. Aus Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon (Bd. X, S. 380) (GILBODY, PERKIN, Soc. 81, 1053) oder „Nitrooxydihydrotetramethylhamatoxylon“ (Bd. X, S. 466) (PERKIN, Soc. 81, 1066) in Eisessig bei Einw. von Phenylhydrazin. — Gelblichrote krystallinische Masse. F: ca. 170°; unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in Aceton, heißem Eisessig und heißem Benzol mit gelber Farbe; unlöslich in Alkalien, löslich in Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe; verharzt beim Erhitzen mit Säuren (G., P.).

**4,6-Diacetyl-resorcin-mono-phenylhydrazon**, Resodiacetophenon-mono-phenylhydrazon  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Resodiacetophenon (Bd. VIII, S. 404) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol, neben dem Resodiacetophenon-bis-phenylhydrazon (S. 212) (TORREY, KIEPPE, Am. Soc. 30, 852). — Hellgelbe Nadeln (aus Brombenzol); Platten (aus Aceton). F: 233°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, löslich in Essigsäure, leicht löslich in heißem Aceton, Essigester; löslich in Ammoniak und wäBr. Alkalien mit gelber Farbe.

**4-[ $\alpha$ -Phenylhydrazono-äthyl]-6-acetyl-resorcin-1-acetat**, Resodiacetophenon-monoacetat-mono-phenylhydrazon  $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Resodiacetophenon-diacetat (Bd. VIII, S. 405) in einem Gemisch von heißer Essigsäure und Alkohol, neben  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) (T., K., Am. Soc. 30, 853). — Weiße Platten (aus Benzol); Nadeln (aus Alkohol). F: 191–192°. Leicht löslich in heißem Toluol, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol in der Hitze, schwer in der Kälte, löslich in Eisessig. Löst sich in kalter Natronlauge; wird beim Erwärmen unter Bildung von Resodiacetophenon-mono-phenylhydrazon (s. o.) verseift.

**4-[ $\alpha$ -Phenylhydrazono-äthyl]-6-acetyl-resorcin-1-benzoat**, Resodiacetophenon-monobenzoat-mono-phenylhydrazon  $C_{23}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot$

$CO \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Resodi-acetophenon-dibenzoat (Bd. IX, S. 159) in heißer alkoholischer Lösung (T., K., *Am. Soc.* 30, 854). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 214—215°. Löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform; unlöslich in Ammoniak und 10%iger Natronlauge; beim Kochen mit letzterer tritt Verseifung ein.

**4.6-Diacetyl-resorcin-bis-phenylhydrazon, Resodiacetophenon-bis-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 C_6H_2(OH)_2]$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Resodiacetophenon (Bd. VIII, S. 404) in heißer alkoholischer Lösung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, neben dem Resodiacetophenon-mono-phenylhydrazon (S. 211) (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* 29, 80; 30, 851; vgl. CRÉPIEU, *Bl.* [3] 6, 153). — Dunkelorange-farbene Krystalle (aus Anilin). F: 291°; löslich in heißem Anilin, Chinolin, Nitrobenzol, Oxalsäurediäthylester; schwer löslich in heißem Alkohol, Chloroform; unlöslich in konzentriertem wäßrigem Alkali (T., K.).

**4.6-Diacetyl-resorcin-monomethyläther-bis-phenylhydrazon, Resodiacetophenon-monomethyläther-bis-phenylhydrazon**  $C_{23}H_{24}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CH_3]$ . *B.* Aus Resodiacetophenon-monomethyläther (Bd. VIII, S. 405) bei kurzem Erwärmen mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in heißer alkoholischer Lösung (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* 30, 852). — Nadeln (aus Benzol). F: 245—246° (Zers.). Unlöslich in wäßr. Alkalien.

**eso-Brom-4.6-diacetyl-resorcin-bis-phenylhydrazon, eso-Brom-resodiacetophenon-bis-phenylhydrazon**  $C_{23}H_{23}O_2N_4Br = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 C_6HBr(OH)_2]$ . *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. eso-Brom-resodiacetophenon (Bd. VIII, S. 407) in heißem Alkohol (T., K., *Am. Soc.* 30, 859). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 215—220°. Schwer löslich in heißem Benzol und Toluol, fast unlöslich in Alkohol, Äther; unlöslich in kalter 10%iger Natronlauge; beim Erwärmen mit Alkali wird Phenylhydrazin abgespalten.

**$\alpha, \beta$ -Dioxo- $\gamma$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]-butan**  $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha, \beta, \gamma$ -Trioxo- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]-butan (Bd. VIII, S. 409) in wäßrig-alkoholischer Lösung durch eine stark verdünnte Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure unter Kühlung (SACHS, HEROLD, *B.* 40, 2722). — Rotgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 146,5°. Löslich in organischen Solvenzien außer in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt mit o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) in Eisessig das Phenylhydrazon des 3-[2-Methoxy-phenyl]-2-acetyl-chinoxalins (Syst. No. 3635).

**2.3.4-Triacetoxy-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{25}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 2.3.4-Triacetoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 418) mit Phenylhydrazin in Eisessig (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 303). — Farblose Blättchen. F: 130°.

**2.2'-Dioxy-benzil-bis-phenylhydrazone, Salicil-phenylosazone, Salicilosazone**  $C_{26}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot OH)]_2$ .

a) **syn-Salicilosazon,  $\alpha$ -Salicilosazon**  $C_{26}H_{22}O_2N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Durch Oxydation von Salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 188) in verdünnter alkoholisch-alkalischer Lösung mittels eines Luftstromes bei gewöhnlicher Temperatur (BILTZ, *A.* 305, 179). — Täfelchen (aus Essigester, der mit etwas Essigsäure versetzt ist). F: 227—228° (korr.); löslich in warmem Nitrobenzol, leicht löslich in Essigester, der mit etwas Essigsäure versetzt ist (B.). — Wird durch Erwärmen auf 150° oder beim Erhitzen der Lösung in Nitrobenzol in das  $\beta$ -Osazon (s. u.) umgelagert (B.). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 150° nicht verändert, bei 200° völlig zerstört (B.). Beim Sieden mit alkoh. Kalilauge tritt Zersetzung ein (B.). Bei  $\frac{1}{2}$  stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das dem  $\beta$ -Osazon entsprechende 2.2'-Diacetoxy-benzil-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon (S. 240) (B., AMME, *A.* 321, 11).

b) **anti-Salicilosazon,  $\beta$ -Salicilosazon**  $C_{26}H_{22}O_2N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus dem  $\alpha$ -Salicilosazon (s. o.) durch Erwärmen auf 150° oder durch Sieden der Lösung in Nitrobenzol (B., *A.* 305, 180). — Blättchen (aus Nitrobenzol durch Alkohol). Krystallographisches: DEECKE, *A.* 305, 181. F: 281—282° (korr.),

bei langsamem Erwärmen 278°; löslich in Essigester (B.). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 150° nicht verändert, bei 200° völlig zerstört; beim Sieden mit alkoh. Kalilauge tritt Zersetzung ein (B.).

**4.4'-Dimethoxy-benzil-bis-phenylhydrazone, Anisil-phenylosazone, Anisil-osazone**  $C_{26}H_{26}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot \ddot{N} : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2]_2$ .

$$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \xrightarrow[\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}]{\text{a) syn-Anisilosazon, } \alpha\text{-Anisilosazon } \text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_4 =} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \quad \text{B. Aus Anisaldehyd-phenylhydrazon}$$

(S. 192) durch Oxydation mittels eines Luftstromes in verdünnter alkoholischer, schwach alkalischer Lösung, bei höchstens 80° (BILTZ, WIENANDS, A. 308, 6). — Blaßgelbe Nadelchen (aus Chloroform und Alkohol). F: 171° (Zers.); unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in heißem Benzol, Chloroform und Eisessig (B., W.). Färbt sich am Tageslicht bräunlichrot, entfärbt sich wieder im Dunkeln (B., W.). Weitere Angaben über das phototropische Verhalten: STORBE, A. 359, 45. — Geht beim Kochen mit Eisessig oder beim kurzen Kochen mit Phenylhydrazin oder Benzoesäureäthylester in  $\beta$ -Anisilosazon (s. u.) über (B., W.).

b) anti-Anisilosazon,  $\beta$ -Anisilosazon  $C_{28}H_{26}O_2N_4 =$   
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ , B. Aus Anisil (Bd. VIII, S. 428) und salzsaurem Phenyl-  
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

hydrazin in Alkoh. Lösung oder durch Erhitzen von  $\alpha$ -Anisilosazon (s. o.) mit Eisessig, Phenylhydrazin oder Benzoesäureäthylester (B., W., A. 308, 8). — Gelbliche Nadelchen (aus Eisessig). F: 197°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in heißem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (B., W.). Färbt sich im Lichte bräunlichrot, entfärbt sich aber wieder im Dunkeln (B., W.). Weitere Angaben über das phototropische Verhalten: STOBBE, A. 359, 45.

**3,3'-Dibrom-4,4'-dioxy-benzil-bis-phenylhydrazon**, [3,3'-Dibrom-4,4'-dioxy-benzil]-osazon  $C_{26}H_{20}O_4N_4Br_2 = [C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5 \cdot Br \cdot OH)_2]_2$ . *B.* Man leitet 4 Stunden Luft durch eine Lösung von 4 g 3,3'-Dibrom-4,4'-dioxy-benzildehyd-phenylhydrazon (S. 193) und 6 g Kaliumhydroxyd in 100 g Alkohol und 60 g Wasser (BILTZ, AMME, A. **321**, 22). — Hellbrauner Niederschlag. Schmelzpunkt des Rohprodukts etwa 120°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Verharzt beim Umkrystallisieren. Löst sich nicht in ein höher schmelzendes Isomeres umlagern. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 3,3'-Dibrom-4,4'-diacetoxy-benzil-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon (S. 241).

**3.5.3'5'-Tetrabrom-4,4'-dioxy-benzil-bis-phenylhydrazone, [3.5.3'5'-Tetrabrom-4,4'-dioxy-benzil]-osazone**  $C_{26}H_{18}O_2N_4Br_4 = [C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4Br_2 \cdot OH)]_2$ .

a) syn-[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil]-osazon, α-[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil]-osazon C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> = HO·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>·C ————— C·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>·OH  
N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·N . B. Man leitet 6 Stunden Luft durch

eine auf  $-6^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  abgekühlte Lösung von 6 g 3,5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 193) und 9 g Kaliumhydroxyd in 150 g Alkohol und 90 g Wasser und fällt die mit Wasser verdünnte Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure und konz. Natriumacetatlösung aus (BILTZ, AMME, A. 321, 8). — Weiße Blättchen. F:  $144^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigester, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Verseifen des entstandenen 3,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-diacetoxy-benzil-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazons (S. 241) in das  $\beta$ -Osazon (s. u.) umlagern, dagegen nicht durch einfaches Erhitzen in einem Lösungsmittel.

$$\text{b) anti-[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxo-benzil]-osazon, } \beta\text{-[3.5.3'.5'-Tetra-} \\ \text{brom-4.4'-dioxo-benzil]-osazon } \text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_4 = \begin{array}{c} \text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

**3.5.3'5'-Tetraojd-4.4'-dioxy-benzil-bis-phenylhydrazone, [3.5.3'5'-Tetraojd-4.4'-dioxy-benzil]-osazone**  $C_{26}H_{18}O_2N_4I_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5I_2 \cdot OH) \cdot ]_2$ .

a) syn-[3.5.3'.5'-Tetrajod-4.4'-dioxy-benzil]-osazon,  $\alpha$ -[3.5.3'.5'-Tetrajod-4.4'-dioxy-benzil]-osazon  $C_{26}H_{18}O_2N_4I_4 =$   
 $HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot C \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$

$\begin{matrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5 & C_6H_5 \cdot NH \cdot N \\ | & | \\ C & C \end{matrix}$  . B. Man leitet 4 Stunden Luft durch eine auf  $-5^\circ$  abgekühlte Lösung von 8 g 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 193) und 12 g Kaliumhydroxyd in 120 g Wasser und 120 g Alkohol und fällt die Reaktionsflüssigkeit mit verd. Salzsäure und konz. Natriumacetatlösung aus (BULTZ, AMME, A. 321, 18). — Krystalle. F: 140—141°. Löslich in absol. Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform. — Läßt sich durch Acetylieren und Verseifen des entstandenen 3.5.3'.5'-Tetrajod-4.4'-diacetoxy-benzil-bis-acetylphenylhydrazons (S. 241) in das  $\beta$ -Osazon (s. u.) überführen.

b) anti-[3.5.3'.5'-Tetrajod-4.4'-dioxy-benzil]-osazon,  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetrajod-4.4'-dioxy-benzil]-osazon  $C_{26}H_{18}O_2N_4I_4 =$   
 $HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot C \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$   
 $\begin{matrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5 & C_6H_5 \cdot NH \cdot N \\ | & | \\ C & C \end{matrix}$  . B. Man

leitet 4 Stunden Luft durch eine Lösung von 4 g 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 193) und 6 g Kaliumhydroxyd in 100 g Alkohol und 60 g Wasser bei Zimmertemperatur und fällt die mit Wasser verdünnte Reaktionsflüssigkeit mit verd. Salzsäure und konz. Natriumacetatlösung aus (B., A., A. 321, 17). — Blättchen. F: 195° (Zers.). Leicht löslich in absol. Alkohol, Xylol und Benzol, schwerer in verd. Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Eisessig, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.5.3'.5'-Tetrajod-4.4'-diacetoxy-benzil-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon (S. 241).

3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-benzil-bis-phenylhydrazone, [3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-benzil]-osazone  $C_{26}H_{20}O_6N_6 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH]]_2$ .

a) Osazon vom Schmelzpunkt 211°. B. Man leitet 15 Stunden einen Luftstrom bei Zimmertemperatur durch eine Lösung von 10 g 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 193) und 30 g Kaliumhydroxyd in 250 g Alkohol und 150 g Wasser, fällt die Reaktionsflüssigkeit mit verd. Salzsäure und konz. Natriumacetatlösung aus, trocknet den Niederschlag auf Ton, läßt ihn eine Woche lang mit Eisessig stehen und krystallisiert aus Nitrobenzol + Alkohol um (BULTZ, AMME, A. 321, 26, 28). — Ponceaurote Prismen oder Blättchen. F: 211°. Löslich in Nitrobenzol, schwer in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach grüner Farbe, die bald in Blau umschlägt, beim Erwärmen braun und dann auf Wasserzusatz gelb wird. Geht durch Auflösen in Ätzalkalilauge und Wiederausfällen mit Säure in das Osazon vom Schmelzpunkt 130° (s. u.) über. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.3'-Dinitro-4.4'-diacetoxy-benzil-bis-acetylphenylhydrazon (S. 241).

b) Osazon vom Schmelzpunkt 130°. B. Durch Lösen des Osazons vom Schmelzpunkt 211° (s. o.) in Ätzalkalilauge und Fällen der Lösung mit Säure (B., A., A. 321, 27). Entsteht auch direkt bei der Luftoxydation des 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazons (S. 193), bisweilen als einziges Oxydationsprodukt (B., A., A. 321, 27). — Braunrötliches mikrokrySTALLINISCHES Pulver (aus Eisessig + Wasser). F: 130°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen dunkelbraun und sodann auf Wasserzusatz braunrot wird. — Geht durch Erwärmen seiner Eisessiglösung oder durch längeres Schütteln der kalt bereiteten Lösung in das Osazon vom Schmelzpunkt 211° (s. o.) über. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.3'-Dinitro-4.4'-diacetoxy-benzil-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon (S. 241).

c) Osazon vom Schmelzpunkt 245°. B. Wurde in einigen Fällen bei der Luftoxydation einer verdünnten alkoholisch-alkalischen Lösung des 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazons (S. 193) erhalten (B., A., A. 321, 29). — Tiefponceaurotes Pulver (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 245°. Löslich in Nitrobenzol, nahezu unlöslich in allen übrigen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die bald über Braunrot in Braun übergeht.

$\beta$ . $\eta$ -Bis-phenylhydrazono- $\delta$ . $\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-octan  $C_{34}H_{38}O_8N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)]_2$ . B. Aus  $\beta$ . $\eta$ -Dioxo- $\delta$ . $\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-octan (Bd. VIII, S. 439) und essigsäurem Phenylhydrazin (HARRIES, GOLLNITZ, A. 330, 237). — Farblose Nadeln. F: 180° (unscharf).

4.6-Dibenzoyl-resorcin-bis-phenylhydrazon  $C_{32}H_{26}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4(OH)_2]_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 4.6-Dibenzoyl-resorcin (Bd. VIII, S. 484) und ca. 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in einem Gemisch von verd. Alkohol und Essigsäure (TORREY, KIPPER, Am. Soc. 29, 81). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 292—293°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, heißem Benzol; unlöslich in Alkalien.

**eso-Dibenzoyl-hydrochinon-bis-phenylhydrazon**  $C_{32}H_{28}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2]_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. *eso*-Dibenzoyl-hydrochinon (Bd. VIII, S. 484) und ca. 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in einem Gemisch aus verd. Alkohol und Essigsäure (T., K., *Am. Soc.* 29, 81). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172—174° (Zers.). Unlöslich in Alkalilauge; beim Kochen mit Alkali tritt Zersetzung ein.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuchs nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**[d-Ribose]-phenylhydrazon** (?)  $C_{11}H_{16}O_4N_2$  (?) =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  (?). *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 0,4 g d-Ribose (Bd. I, S. 859) mit 0,27 g Phenylhydrazin in Alkohol bei 35° (LEVENE, JACOBS, *B.* 42, 2104, 2476, 3247). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—127°. In Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich; unlöslich in Äther und Petroläther.  $[\alpha]_D^{20} : +4,53^\circ$  (0,1507 g in 4 ccm absol. Alkohol).

Phenyl-d-ribosazon s. S. 217.

**[l-Ribose]-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 12-stdg. Stehen von l-Ribose (Bd. I, S. 859) mit Phenylhydrazin in Alkohol bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4221). — Farblose Krystalle (aus absol. Alkohol). Sintert gegen 150°, schmilzt bei 154—155° (unter langsamer Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Phenyl-l-ribosazon s. S. 217.

**[l-Arabinose]-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose (Bd. I, S. 860) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in konzentrierter wäßriger Lösung (TANRET, *Bl.* [3] 27, 395) oder mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (CHAVANNE, *C. r.* 134, 663; *A. ch.* [8] 3, 569). — Weiße Nadelchen (aus 8 Tln. siedendem absolutem Alkohol). F: 150—151° (CH.), 153° (MAQUENNESCHER BLOK) (T.). Unlöslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich löslich in Essigester, sehr leicht in Pyridin (CH.); löst sich bei 15° in 85 Tln. Wasser, in 30 Tln. 90 volumprozentigem Alkohol und in 75 Tln. absol. Alkohol (T.).  $[\alpha]_D^{20} : +7,95^\circ$  (2,1950 g, gelöst in 21,79 g Pyridin); die Drehung nimmt mit der Zeit in geringem Maße zu (CH.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1421 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* 142, 581).

Phenyl-l-arabinosazon s. S. 217.

**[l-Arabinose]-methylphenylhydrazon**  $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose und  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin (S. 117) in warmer verdünnt-essigsaurer Lösung (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 791) oder in verd. Alkohol (MÜLLER, TOLLENS, *B.* 37, 312). — Weiße Krystalle. F: 161° (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 226), 163° (Mo., C.), 164° (Mü., T.). Schwer löslich in Benzol (Mo., C.).  $[\alpha]_D^{20} : +4,3^\circ$  (in Methylalkohol, c = 0,5) (v. E., L. DE B.).

Methyl-phenyl-l-arabinosazon s. S. 218.

**dl-Arabinose-methylphenylhydrazon**  $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Erwärmen von dl-Arabinose (Bd. I, S. 865) in wenig Wasser mit  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin in Alkohol (NEUBERG, *B.* 33, 2253). — Nadeln oder sechseckige Plättchen (aus Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Wasser, Pyridin und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, etwas in Chloroform und Aceton, kaum in Benzol und Ligroin.

**[l-Arabinose]-äthylphenylhydrazon**  $C_{13}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose und  $\alpha$ -Äthylphenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 153°. 100 ccm der gesättigten alkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 0,4 g. Zeigt in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung keine merkliche Drehung.

**[d-Arabinose] - [(d-amyl)-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{26}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_4H_9) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Arabinose (Bd. I, S. 859) und  $\alpha$ -[d-Amyl]-phenylhydrazin (S. 121) in wäßrig-alkoholischer Lösung (NEUBERG, FEDERER, *B.* 38, 871). — Weiße Krystalle. F: 115°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. 100 ccm eines Gemisches von 5 Tln. Wasser und 3 Tln. Alkohol lösen bei Zimmertemperatur 0,645 g.

**[l-Arabinose] - [(d-amyl)-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{26}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_4H_9) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose und  $\alpha$ -[d-Amyl]-phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (NEUBERG, FEDERER, *B.* 38, 871). — Weiße Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 127°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. 100 ccm eines Gemisches von 5 Tln. Wasser und 3 Tln. Alkohol lösen bei Zimmertemperatur 0,190 g.

**[l-Arabinose]-isoamylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose und  $\alpha$ -Isoamylphenylhydrazin (S. 121) in warmer



wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 120°. 100 ccm der gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 3,6 g. Zeigt in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung keine merkliche Drehung.

[l-Arabinose]-allylphenylhydrazon  $C_{14}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose und  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin (S. 122) in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145°. 100 ccm der gesättigten alkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 0,5 g. Zeigt in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung keine merkliche Drehung.

[d-Arabinose]-diphenylhydrazon  $C_{17}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Arabinose und N.N-Diphenyl-hydrazin (S. 122) in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 35, 35). — F: 216—218° (bei raschem Erhitzen) (N., Wo.), 206—207° (korr.) (Zers.) (WEERMAN, *R.* 37 [1918], 27). 0,1 g löst sich in 400 ccm Wasser, in 600 ccm absol. Alkohol und in 310 ccm Pyridin (N., Wo.).

[l-Arabinose]-diphenylhydrazon  $C_{17}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose und N.N-Diphenyl-hydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (NEUBERG, *B.* 33, 2253). Aus [d-Glykose]-diphenylhydrazon (S. 222) und l-Arabinose in wäßr. Alkohol (VOTOČEK, VONDRAČEK, *B.* 38, 1095). — Weiße Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 218° (N., *B.* 33, 2254; 37, 4618), 204—205° (MÜLLER, TOLLENS, *B.* 37, 312; TOLLENS, MAUREN-BRECHER, *B.* 38, 501), ca. 204° (VOT., VOND., *B.* 38, 1095 Anm.).  $[\alpha]_D^{20} : +14,9^\circ$  (in Pyridin, 0,2092 g in 20 ccm Lösung) (MÜ., T.).

dl-Arabinose-diphenylhydrazon  $C_{17}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* dl-Arabinose wird in alkoh. Lösung mit N.N-Diphenyl-hydrazin erwärmt (NEUBERG, *B.* 33, 2248). — Weiße Nadelchen (aus wäßr. Pyridin). Sintert bei 203°, F: 206°. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Äther, kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, leicht in Eisessig und Pyridin.

[l-Xylose]-methylphenylhydrazon  $C_{15}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Xylose (Bd. I, S. 865) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) in wäßr. Alkohol (NEUBERG, *Zeitschrift des Vereins der deutschen Zucker-Industrie* 52, 247; MÜLLER, TOLLENS, *B.* 37, 311) oder in 50%iger Essigsäure (OFNER, *B.* 37, 4401; *M.* 26, 1169). — Weiße Plättchen (aus Essigester). Schmilzt bei 108—110° (M., T.), 103—105° (N.), je nach der Art des Erhitzens bei 100—110° (O.). Leicht löslich in Alkohol und Pyridin, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther (M., T.). Zeigt in Pyridinlösung keine Drehung (M., T.).

[l-Xylose]-diphenylhydrazon  $C_{17}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Xylose und N.N-Diphenyl-hydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 35, 40 Anm.). — Weiße Nadeln (aus Ligroin + Pyridin). F: 128°. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Äther. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Aceton.

Rhamnose-phenylhydrazon  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2$ . *B.* Aus Rhamnose (Bd. I, S. 870) und Phenylhydrazin in wäßriger oder alkoholischer Lösung (RAYMAN, *Bl.* [2] 47, 760; E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 2574). Geschwindigkeit der Bildung: JACOBI, *A.* 272, 181. — Farblose Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 160° (TANRET, *Bl.* [3] 27, 395 Anm. 1), 159° (E. F., TAF.), 151° (R.), 150—152,5° (PURDIE, YOUNG, *Soc.* 89, 1201 Anm.). Löst sich bei 15° in etwas mehr als 80 Thn. Wasser (TAN., *Bl.* [3] 27, 395). Unlöslich in Äther (E. F., TAF.).  $[\alpha]_D^{20} : +54,3^\circ$  (in Wasser,  $p = 1,0182$ ) (JA.);  $[\alpha]_D^{20} : +27^\circ$  (in 80%igem Alkohol), +30° (in wasserhaltigem Essigester) (TAN., *Bl.* [3] 27, 395 Anm. 1). Phenyl-rhamnosazon s. S. 219.

5-Methyl-rhamnose-phenylhydrazon, Rhamnose-5-methyläther-phenylhydrazon  $C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2$ . Zur Formulierung vgl. FREUDENBERG, WOLF, *B.* 59 [1926], 836). — *B.* Aus 5-Methyl-rhamnose (in Bd. I, S. 874, Z. 26 v. o. auf Grund damaliger Auffassung als Dimethylrhamnose angeführt) mit salzsauerm Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäßr. Lösung (PURDIE, YOUNG, *Soc.* 89, 1201; F., W.). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 159—160° (P., Y.).

2.3.4-Trimethyl-rhamnose-phenylhydrazon, Rhamnose-2.3.4-trimethyläther-phenylhydrazon  $C_{15}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2$ . Zur Konstitution vgl. HIRST, MACBETH, *Soc.* 1926, 25; HAWORTH, HIRST, MILLER, *Soc.* 1929, 2476. — *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-rhamnose (in Bd. I, S. 874, Z. 24 v. u. auf Grund damaliger Auffassung als 2.3.5-Trimethyl-rhamnose formuliert) und Phenylhydrazin in wäßrig-essigsaurer Lösung (PURDIE, YOUNG, *Soc.* 89, 1202). — Hellgelbe Prismen (aus Äther). F: 126—128° (Zers.); schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol (P., Y.).

**Rhamnose-methylphenylhydrazon**  $C_{13}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Rhamnose und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Weiße Krystalle (aus wäbr. Alkohol). *F.*: 124°. Leicht löslich in Methylalkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0,3^\circ$  (in Methylalkohol,  $c = 4$ ).

**Rhamnose-äthylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Rhamnose und  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin in warmer wäßrig-alkoholischer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäbr. Alkohol). *F.*: 123°. Leicht löslich in Methylalkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-11,6^\circ$  (in Methylalkohol,  $c = 0,5$ ).

**Rhamnose-isoamylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Rhamnose und  $\alpha$ -Isoamyl-phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellbraune Krystalle (aus wäbr. Alkohol). *F.*: 99°. Leicht löslich in Methylalkohol. 100 cem der gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 6,5 g.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-6,4^\circ$  (in Methylalkohol,  $c = 0,5$ ).

**Rhamnose-allylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH = CH_2) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Rhamnose und  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäbr. Alkohol). *F.*: 135°. Zeigt in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung keine Drehung.

**Rhamnose-diphenylhydrazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen von Rhamnose mit *N,N*-Diphenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung (STAHEL, *A.* 258, 247). — Farblose Nadeln (aus Wasser). *F.*: 134°. Schwer löslich in Wasser.

**Fucose-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Fucose (Bd. I, S. 876) in konzentrierter wäßriger Lösung mit Phenylhydrazin (GÜNTHER, TOLLENS, *A.* 271, 87; VOTOČEK, *C.* 1905 II, 1527). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 172—173° (G., *T.* *A.* 271, 90; V.), 170—171° (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 307).

Phenyl-fucosazon s. S. 219.

**Fucose-methylphenylhydrazon**  $C_{13}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Fucose und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wäbr. Alkohol auf dem Wasserbad (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 306). — Weiße Nadelchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 177°. Leichter löslich als das Diphenylhydrazon (s. u.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+3,6^\circ$  (in Pyridin, 0,381 g in 20 cem Lösung).

**Fucose-diphenylhydrazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Fucose und *N,N*-Diphenylhydrazin in etwas Pyridin enthaltendem wäßrigem Alkohol (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 306). — Weiße Nadeln (aus 95—96%igem Alkohol). *F.*: 198°. Fast unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in verdünntem, leichter in 96%igem Alkohol.

**Rhodoose-diphenylhydrazon**  $C_{15}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Rhodoose (Bd. I, S. 876) mit *N,N*-Diphenylhydrazin in alkoh. Lösung (VOTOČEK, *Zeitschr. f. Zucker-Ind. in Böhmen* 24, 253). — Fast weiße Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 198°; unlöslich in kaltem und heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol (V., *C.* 1905 II, 1528).

**[d-Arabinoson]-bis-phenylhydrazon, Phenyl-d-arabinosazon, Phenyl-d-ribosazon**  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5 ) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf d-Arabinose (Bd. I, S. 859) (WOHL, *B.* 26, 735) oder auf deren Oxim in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (RUFF, *B.* 31, 1576). Aus d-Ribose (Bd. I, S. 859) und Phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (LEVENE, JACOBS, *B.* 42, 1200, 1202, 2106, 3247). — Hellgelbe Nadelchen (aus pyridinhaltigem Wasser). *F.*: 162° bis 163° (R.), 163—164° (korr.) (L., J., *B.* 42, 1200). Schwer löslich in Benzol (R.).  $\alpha_D^{20}$ :  $-1,16^\circ$  (0,1006 g in 5 cem eines Gemisches von 3 Vol. Alkohol und 2 Vol. Pyridin,  $l = 10$  cm) (L., J., *B.* 42, 1202 Anm.).

**[l-Arabinoson]-bis-phenylhydrazon, Phenyl-l-arabinosazon, Phenyl-l-ribosazon**  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5 ) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. l-Arabinose (Bd. I, S. 860) mit 2 Thn. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Thn. Natriumacetat und 20 Thn. Wasser (KILLIANI, *B.* 20, 345; vgl. SCHEIBLER, *B.* 17, 1731). Aus l-Ribose (Bd. I, S. 859) und Phenylhydrazin in wäßrig-essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4221). Aus l-Arabinoson (Bd. I, S. 877) und Phenylhydrazin in der Kälte (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 791). — Fast farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 158° (KL.; M., CR.); sintert von 160° an, schmilzt bei 166° (korr.) (LEVENE, LA FORGE, *Journ. of. Biolog. Chem.* 20 [1915], 430). Leicht löslich in Alkohol, Äther (M., CR.) und Aceton (WHEELER, TOLLENS, *A.* 254, 315).  $\alpha_D^{20}$ :  $+1,01^\circ$  (0,2 g in 4 cem Pyridin + 6 cem absol. Alkohol,  $l = 10$  cm) (NEUBERG, *B.* 32, 3386). Wird in alkoh. Lösung nach anfänglicher Rechtsdrehung schnell inaktiv (NEUBERG, *B.* 32, 3386; vgl. E. FISCHER, *B.* 23, 385 Anm. 2). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2220 Cal. (LANDRIEU,

*C. r.* 142, 582). — Bei der Einw. von Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung werden Benzaldehyd-phenylhydrazon und l-Arabinoson (Bd. I, S. 877) gebildet (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 35, 3141, 3144).

**dl-Arabinoson-bis-phenylhydrazon**, **Phenyl-dl-arabinosazon**  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dl-Arabinose (Bd. I, S. 865) und essigsauerm Phenylhydrazin (WOHL, *B.* 26, 742; NEUBERG, *B.* 33, 2250), dementsprechend auch aus Harn von Pentosurikern mit Phenylhydrazin und Essigsäure (SALKOWSKI, JASTROWITZ, *C.* 1892 I, 951; S., *H.* 27, 521). Aus dl-Araboketose (Bd. I, S. 869), dargestellt durch Oxydation von Adonit (E. FISCHER, *B.* 26, 637) oder durch Kochen von Formaldehyd in verdünnter wäßriger Lösung mit Calciumcarbonat (H. EULER, A. EULER, *B.* 39, 46), mit Phenylhydrazin in wäßrig-essigsaurer Lösung. — Gelbe Nadelchen (aus Wasser oder pyridinhaltigem Wasser). F: 166° (H. E., A. E.), 166—168° (N.); schmilzt, rasch erhitzt, bei 169—170° (korr.) (E. F., *B.* 27, 2492). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem 50%igem Alkohol, schwerer in heißem Benzol, schwer löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin (H. E., A. E.).

**[l-Arabinoson]-bis-methylphenylhydrazon**, **Methyl-phenyl-l-arabinosazon**  $C_{19}H_{24}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C[:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinoson (Bd. I, S. 877) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 791). — Gelbliche flache Nadeln (aus Benzol). F: 168—170° (Zers.).

**dl-Arabinoson-bis-methylphenylhydrazon**, **Methyl-phenyl-dl-araboketosazon**  $C_{19}H_{24}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C[:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus der nicht rein isolierten dl-Araboketose (Bd. I, S. 869), dargestellt durch Oxydation von Adonit (Bd. I, S. 530) mit Bleidioxid und Salzsäure (NEUBERG, *B.* 35, 2629) oder durch Kondensation von Formaldehyd mit Calciumcarbonat (H. EULER, A. EULER, *B.* 39, 47), mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in warmer wäßrig-alkoholisch-essigsaurer Lösung. — Nadelchen (aus Benzol). Erweicht bei 171°, schmilzt bei 175° (korr.) (N.). Leicht löslich in den üblichen Mitteln in der Wärme (N.).

**Methyl-phenyl-d-araboketosazon**  $C_{19}H_{24}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C[:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Araboketose (Bd. I, S. 869), dargestellt durch Oxydation von d-Arabit (Bd. I, S. 531) mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat, mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in warmer wäßrig-alkoholisch-essigsaurer Lösung (NEUBERG, *C.* 1902 I, 1077; *B.* 35, 963). — Orangerote Nadeln (aus Pyridin + Ligroin). Erweicht, rasch erhitzt, bei 169°, schmilzt bei 172° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Pyridin, löslich in heißem Alkohol, Essigester, Aceton, Benzol, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser.

**Phenyl-l-xylosazon**, **Phenyl-d-lyxosazon**  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man erwärmt 1 Tl. l-Xylose (Bd. I, S. 865) mit 2 Tln. salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Tln. Natriumacetat in 20 Tln. Wasser langsam auf 70° (WHEELER, TOLLENS, *A.* 254, 315). Aus d-Lyxose (Bd. I, S. 868) mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäßrig-essigsaurer Lösung (WOHL, LISR, *B.* 30, 3106). — Hellgelbe Nadeln. F: 159—160° (Wo., Lr.), 160° (RUFF, OLLENDORFF, *B.* 33, 1802). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther (Wo., Lr.) und Aceton (WH., T.).  $\alpha$ : —1,3° (in 4%iger alkoholischer Lösung, l = 10 cm) (E. FISCHER, *B.* 23, 385 Anm. 2), —0° 15' (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol, l = 10 cm) (NEUBERG, *B.* 32, 3386). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2228 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* 142, 582).

**Phenyl-dl-xylosazon**  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus synthetischer dl-Xylose (Bd. I, S. 868) und Phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (E. FISCHER, RUFF, *B.* 33, 2145). Man oxydiert Xylit (Bd. I, S. 531) mit Brom und Sodalösung und behandelt das Oxydationsprodukt mit Phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (E. F., *B.* 27, 2487). — Zu Blättchen vereinigte gelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol mit heißem Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 210° bis 215° unter Zersetzung; fast unlöslich in Äther und heißem Wasser, löslich in etwa 100 Tln. siedendem absolutem Alkohol (E. F.).

**Methyl-phenyl-dl-xylosazon**  $C_{19}H_{24}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C[:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dl-Xyloketose (Bd. I, S. 870), dargestellt durch Oxydation von Xylit (Bd. I, S. 531) mit Bleidioxid und Salzsäure, und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wäßrig-alkoholisch-essigsaurer Lösung (NEUBERG, *B.* 35, 2628). — Gelbe Nadelchen (aus pyridinhaltigem Ligroin). F: 173° (korr.). In der Wärme leicht löslich in den üblichen Mitteln.

**Phenyl-apiosazon**  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$ . *B.* Man erwärmt 2 g Apiose (Bd. I, S. 870) mit 4 g Phenylhydrazin in 5 g 50%iger Essigsäure und 60 g Wasser 1½ Stunde am Rückflußkühler (VONGERICHTEN, *A.* 318, 128). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt des direkt aus Alkohol kristallisierten Produkts:

156—157°; bei öfterem Umlösen aus Wasser sinkt der Schmelzpunkt beträchtlich (V., A. 321, 75). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich löslich in Äther, mäßig in heißem Wasser (V., A. 318, 129).

**Methylphenylosazon der Ketopentose aus Rohformose**  $C_{19}H_{24}O_3N_4 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:]_2 C_5H_5O_3$ . B. Durch Extrahieren des aus Rohformose (Bd. I, S. 930) durch  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin erhältlichen Osazongemisches mit hochsiedendem Ligroin + etwas Pyridin und mehrfaches Umkrystallisieren des Gelösten aus Essigester (NEUBERG, B. 35, 2632). — Gelbe Nadelchen (aus Essigester). F: 137° (korrr.).

**Rhamnoson-bis-phenylhydrazon, Phenyl-rhamnosazon**  $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ . B. Aus Rhamnose (Bd. I, S. 870) in wäbr. Lösung durch Erhitzen mit 3 Tln. salzsaurem Phenylhydrazin und 5 Tln. krystallisiertem Natriumacetat auf dem Wasserbad (E. FISCHER, TAFEL, B. 20, 1091; WILL, B. 20, 1188; RAYMAN, Bl. [2] 47, 761). — Gelbe Nadelchen (aus heißem Alkohol mit heißem Wasser oder aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 180° zu einer roten Flüssigkeit, die sich langsam zersetzt; leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in heißem Benzol, sehr schwer in heißem Wasser und Äther (E. F., T.).  $\alpha_p$ : +1°24' (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol, l = 10 cm) (NEUBERG, B. 32, 3386).

**Phenyl-isorhodeosazon**  $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ <sup>1)</sup>. B. Aus Isorhodeose (Bd. I, S. 875) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in warmer wäbrig-alkoholischer Lösung (VOTOČEK, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 27, 25; C. 1902 II, 1361). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 189—190°.

**Phenyl-fucosazon**  $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt 0,5 g Fucose (Bd. I, S. 876), 1 g essigsäures Phenylhydrazin, 2 g krystallisiertes Natriumacetat und 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad (VOTOČEK, B. 37, 3860; C. 1905 II, 1527). Bei 1½-stündigem Kochen von 1 g Fucose in 40 g Wasser mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin (MAYER, TOLLENS, B. 38, 3021). Durch Erhitzen von 1,25 g Fucose-phenylhydrazon (S. 217), 2,77 g essigsäurem Phenylhydrazin und 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad (V.). — Gelbe Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 177—178° (V.), 177,5° (M., T.).

**Phenyl-dl-fucosazon, Phenyl-dl-rhodeosazon**  $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ . B. Aus racem. Fucose (racem. Rhodoseose) (Bd. I, S. 876) und essigsäurem Phenylhydrazin (VOTOČEK, B. 37, 3861; Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 30, 24; C. 1905 II, 1528). — F: 187°.

**Phenyl-chinovosazon**  $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ <sup>1)</sup>. B. Aus Chinovose (Bd. I, S. 877) und Phenylhydrazin in warmer wäbrig-essigsaurer Lösung (E. FISCHER, LIEBERMANN, B. 26, 2419). — Gelbe Nadelchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 193—194° zu dunkelroter Flüssigkeit. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in 35—40 Tln. siedendem Alkohol, leichter in heißem Eisessig.

**Phenylosazon der Methylpentose aus Eiweiß**  $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ . B. Durch Erwärmen der Methylpentose aus Hühner-eiweiß (Bd. I, S. 877) in wäbr. Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (WEISS, Centralblatt f. Physiol. 12, 516; C. 1898 II, 1211). — Nadeln. Schmilzt zwischen 179 und 191°.

**Bis-phenylhydrazon eines Cyclohexantrioldions aus Quercit**  $C_{18}H_{20}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6H_5(OH)_3$ . B. Bei mehrtägigem Stehen des durch 8-tägiges Stehen von 3 g Quercit (Bd. VI, S. 1186) mit 5 Tln. Wasser und 3 Tln. Brom und Behandeln des Produktes mit Silberoxyd dargestellten Ketons mit essigsäurem Phenylhydrazin (KILLIAN, SCHÄFER, B. 29, 1765). — Gelbe oder gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert von 170° an, schmilzt gegen 180° unter Zersetzung.

**Bis-phenylhydrazon eines Cyclohexantrioldions aus linksdrehendem Cyclohexan-pentol-(1.2.3.4.5)**  $C_{18}H_{20}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6H_5(OH)_3$ . B. Man oxydiert linksdrehendes Cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5) (Bd. VI, S. 1188) mit Natriumhypobromit und behandelt das Produkt mit Phenylhydrazin (POWER, TUTIN, Soc. 85, 628). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] haben FREUDENBERG, RASCHIG, B. 62, 373 und VOTOČEK, RÁC, C. 1929 II, 554 festgestellt, daß Chinovose mit Isorhodeose identisch, Phenyl-chinovosazon demnach mit Phenyl-isorhodeosazon identisch ist.

**Krokonsäure-mono-phenylhydrazon**  $C_{11}H_8O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_5O_2(OH)_2$ . *B.* Beim Versetzen eines Krokonsäuresalzes (Bd. VIII, S. 488) mit salzsaurem Phenylhydrazin (NIEZKI, BENCKISER, *B.* 19, 774). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb  $300^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zweibasische Säure. —  $K_2C_{11}H_8O_4N_2$ . Fast schwarze, kupferglänzende Nadeln. Löst sich leicht in Wasser mit brauner Farbe, wird durch Alkohol oder Kalilauge wieder abgeschieden.

**4.6-Bis-phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-ol-(1)-tetrons-(3.4.5.6)**  $C_{18}H_{14}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2C_6H(OH)(O)_2$ . Vgl. hierzu Bis-benzolazo-phloroglucin  $(C_6H_5 \cdot N : N)_2C_6H(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

**3.5-Bis-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-tetrons-(3.4.5.6)**  $C_{19}H_{16}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2C_6(CH_3)(OH)(O)_2$ . Vgl. hierzu 4.6-Bis-benzolazo-2-methyl-phloroglucin  $(C_6H_5 \cdot N : N)_2C_6(CH_3)(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -[2.3.4-trioxy-phenyl]-äthan, 2.3.4-Trioxy-phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon, 2.3.4-Trioxy-phenylglyoxal-phenylosazon**  $C_{20}H_{15}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_2(OH)_3$ . *B.* Aus  $\omega,\omega$ -Dichlor-gallacetophenon (Bd. VIII, S. 394) und Phenylhydrazin in wäßrig-essigsaurer Lösung (BRUTINS, *B.* 34, 95). — Nadeln (aus Methylalkohol). F:  $235^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**2.4-Diacetyl-phloroglucin-1.3-dimethyläther-mono-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H(OH)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.4-Diacetyl-phloroglucin-1.3-dimethyläther (Bd. VIII, S. 493) und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (TUTIN, CATON, *Soc.* 97 [1910], 2066). — Prismen (aus Essigester + Alkohol). F:  $230^\circ$ .

**4.5- oder 4.6-Diacetyl-pyrogallol-bis-phenylhydrazon, Gallodiacetophenon-bis-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{22}O_3N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2C_6H(OH)_3]$ . *B.* Aus Gallodiacetophenon (Bd. VIII, S. 493) und Phenylhydrazin in Alkohol (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 6, 157). — Gelbe Blättchen. F:  $246^\circ$ . Löslich in Alkohol.

**Monoacetat**  $C_{24}H_{24}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2C_6H(OH)_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]$ . *B.* Aus dem Monoacetat des Gallodiacetophenons (Bd. VIII, S. 493) und Phenylhydrazin in Alkohol (C., *Bl.* [3] 6, 156). — Gelbe, unlösliche Krystalle. Schmilzt unter Bräunung bei  $265^\circ$ .

**Dioxy-methyl-butyryl-chinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6(CH_3)(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH)_2 \cdot O$ . Vgl. hierzu 6-Benzolazo-2-methyl-4-butyryl-phloroglucin  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6(CH_3)(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH)_3$ , Syst. No. 2137.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[2.4-diäthoxy-phenyl]-butan, ( $\alpha$ -Benzolazo- $\alpha$ -[2.4-diäthoxy-benzoyl]-aceton)**  $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2.4-Diäthoxy-benzoylacetone (Bd. VIII, S. 404) in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 35, 1682 Anm. 3; BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* 37, 356). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F:  $97-98^\circ$  (BÜLOW, Privatmitteilung),  $102-103^\circ$  (v. K., T.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Pyridin (B., S.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orange (v. K., T.).

**2.5.2'.5'-Tetramethoxy-benzophenon-phenylhydrazon**  $C_{23}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 497) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* 344, 75). — Weiße Krystalle. F:  $170^\circ$ ; schwer löslich in Alkohol und Äther.

**Oxy-methoxy-benzoyl-chinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{16}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H(CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CH_3)(OH) \cdot O$ . Vgl. hierzu Benzolazocotoin  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H(CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2137.

**4-Acetyl-6-benzoyl- oder 5-Acetyl-4-benzoyl-pyrogallol-monoacetat-mono-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H(OH)_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (?). *B.* Beim Kochen des Monoacetats des 4-Acetyl-6-benzoyl- oder 5-Acetyl-4-benzoyl-pyrogallols (Bd. VIII, S. 504) mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (NENCKI, *Ä.* 25, 116; *B.* 26 Ref., 586). — Gelbe Nadeln. F:  $248-249^\circ$ . Fast unlöslich in Alkohol.

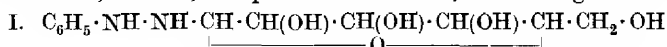
**4-Acetyl-6-benzoyl- oder 5-Acetyl-4-benzoyl-pyrogallol-bis-phenylhydrazon**  $C_{27}H_{24}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H(OH)_3 \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen einer konzentrierten alkoholischen Lösung des 4-Acetyl-6-benzoyl- oder 5-Acetyl-4-benzoyl-pyrogallols (Bd. VIII, S. 504) mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (NENCKI, *Ж.* **25**, 117; *B.* **26** Ref., 587). — Gelbe Nadeln. *F.*: 233—234°.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[3,5-dimethoxy-phenyl]-propan (ms-Benzolazo-3,5-dimethoxy-dibenzoylmethan,  $\omega$ -Benzolazo-3,5-dimethoxy- $\omega$ -benzoyl-acetophenon)**  $C_{23}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 3,5-Dimethoxy-dibenzoylmethan (Bd. VIII, S. 435) in Alkohol und wäbr. Benzoldiazoniumchlorid-Lösung unter Zusatz von Natriumacetat (BÜLOW, REISS, *B.* **35**, 3904). — Krystalle. *F.*: 108°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die durch Oxydationsmittel zerstört wird.

**[3,4,5-Trioxo-phenyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon**  $C_{23}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_2(OH)_3] \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . *B.* Durch 8-stdg. Erwärmen des [3,4,5-Trioxo-phenyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketons (Bd. VIII, S. 529) mit Phenylhydrazin in Alkohol (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 314). — Gelbbraune Blättchen. *F.*: 210° (Zers.). Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 und mehr Sauerstoffatomen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuchs nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**[d-Glykose]-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{18}O_5N_2$ . Es existieren zwei Formen, von denen die höherschmelzende,  $\alpha$ -Form, entsprechend Formel I, die niedrigerschmelzende,  $\beta$ -Form,



entsprechend Formel II konstituiert ist. Zur Konstitution vgl. SIMON, BÉNARD, *C. r.* **132**, 566; BEHREND, LOHR, *A.* **362**, 82; AD. HOFMANN, *A.* **366**, 308; BEH., REINSBERG, *A.* **377** [1910], 189; FRÈREJACQUE, *C. r.* **180** [1925], 1210; CHARLTON, HAWORTH, PEAT, *Soc.* **1926**, 95.

a) Höherschmelzende Form,  $\alpha$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons  $C_{12}H_{18}O_5N_2$ , siehe oben Formel I. *B.* Man löst 20 g fein gepulverte d-Glykose (Bd. I, S. 879) in einem heißen Gemisch von 15 g Eisessig und 5 g Wasser, löst den Sirup nach dem Erkalten in einem Gemisch von 15 g Phenylhydrazin und 160 ccm absol. Alkohol und läßt bei ca. 20° 1—2 Tage stehen (BEH., LOHR, *A.* **362**, 84; vgl. E. FISCHER, *B.* **20**, 824; BEH., *A.* **353**, 112). Aus der  $\beta$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons (s. u.) durch Krystallisation aus Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt ist, bei etwa 20° (BEH., LOHR, *A.* **362**, 80, 107). — Meist schwachgelbe, aber in reinem Zustand farblose Blättchen. *F.*: 159—160° (BEH., *A.* **353**, 113; BEH., LOHR, *A.* **362**, 85). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol und Äther; ziemlich langsam löslich in heißem Alkohol unter teilweiser Isomerisation (BEH., LOHR, *A.* **362**, 85). Zeigt in wäbr. Lösung infolge teilweiser Isomerisation Mutarotation (SIMON, BÉNARD, *C. r.* **132**, 564).  $[\alpha]_D^{20}$ : Anfangswert —74,16°, Endwert —49,40° (in Wasser, 0,9744 g in 25 ccm Lösung) (BEH., LOHR, *A.* **362**, 87). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* **91**, 1580. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1540 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* **142**, 581). — Beim Erwärmen mit salzsauerm Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäbr. Lösung (E. F.) oder mit 50%iger Essigsäure und wenig Alkohol (OFNER, *M.* **26**, 1166) entsteht Phenyl-d-glykosazon (S. 225). Gibt mit Pyridin in der Kälte anscheinend eine Additionsverbindung; erhitzt man aber eine Lösung von 2 g der  $\alpha$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons in 8 g Pyridin ca. 5 Minuten gegen 100° und läßt dann abkühlen, so krystallisiert die Verbindung der  $\beta$ -Form mit 1 Mol. Pyridin (S. 222) aus (BEH., LOHR, *A.* **362**, 80, 99). — Schmeckt stark bitter (E. F.).

Pentaacetylderivat der  $\alpha$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons  $C_{22}H_{23}O_{10}N_2$ . *B.* Aus 2 g der  $\alpha$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons und 6 g Essigsäureanhydrid in 10 g Pyridin unter Eiskühlung (AD. HOFMANN, *A.* **366**, 309; BEHREND, REINSBERG, *A.* **377** [1910], 189, 191). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 150°, schmilzt bei 152—153°. Ziemlich schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Pyridin.  $[\alpha]_D^{20}$ : +11,85° (in Pyridin 0,4220 g in 25 ccm Lösung).

b) Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons  $C_{12}H_{18}O_5N_2$ , siehe oben Formel II. Ältere Angaben über die Verbindung in unreiner Form: SKRAUP, *M.* **10**, 406; JACOBI, *A.* **272**, 172, 178; SIMON, BÉNARD, *C. r.* **132**, 564; OFNER,

*M.* 26, 1166. — *B.* Man löst 1 g der  $\alpha$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons in 20 ccm Alkohol, kocht  $\frac{3}{4}$  Std., kühlt schnell ab und läßt im Exsiccator krystallisieren (BEHREND, LOHR, *A.* 362, 81, 109). — *Darst.* Aus seiner Pyridinverbindung (s. u.), welche aus der  $\alpha$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons oder aus den Phenylhydrazinverbindungen der  $\beta$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons (s. u.) durch Krystallisation aus heißem Pyridin entsteht, durch Behandlung mit kaltem Alkohol (BEHREND, LOHR, *A.* 362, 79, 80, 103). — Farblose prismatische Nadelchen. *F.*: 140—141° (BEH., LOHR, *A.* 362, 103). Sehr schwer löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (BEH., LOHR, *A.* 362, 104). Zeigt Mutarotation;  $[\alpha]_D^{20}$ : Anfangswert —4,52° (in mit einer Spur Pyridin versetztem Wasser, 0,8015 g in 25 ccm Lösung); Endwert —53,74° (in reinem Wasser, 1,1073 g in 25 ccm Lösung) (BEH., LOHR, *A.* 362, 105).

Verbindung von 2 Mol. der  $\beta$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons mit 1 Mol. Phenylhydrazin  $2C_{12}H_{15}O_5N_2 + C_6H_5N_2$ . *B.* Aus einer erkalteten Lösung von 3 g d-Glykose in 1,5 g Wasser mit 6 g Phenylhydrazin in 20 ccm absol. Alkohol (BEHREND, LOHR, *A.* 362, 79, 89; vgl. BEH., *A.* 353, 111). Nadeln. *F.*: 106—107° (BEH.; BEH., *L.*). Fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Wasser und Alkohol unter Zerfall in die Komponenten (BEH., *L.*). — Verbindung von 1 Mol. der  $\beta$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons mit 1 Mol. Phenylhydrazin  $C_{12}H_{15}O_5N_2 + C_6H_5N_2$ . *B.* Aus fein gepulverter d-Glykose oder aus der Verbindung  $2C_{12}H_{15}O_5N_2 + C_6H_5N_2$  (s. o.) durch überschüssiges Phenylhydrazin (BEH., *L.*, *A.* 362, 79, 95). Farblose Prismen (aus Alkohol). *F.*: 86—87°. Sehr schwer löslich in Äther, leicht in Wasser unter Abspaltung von Phenylhydrazin. Mit Alkohol entsteht zunächst die Verbindung  $2C_{12}H_{15}O_5N_2 + C_6H_5N_2$  (s. o.), mit mehr Alkohol freies [d-Glykose]-phenylhydrazon ( $\beta$ -Form) und Phenylhydrazin.

Verbindung der  $\beta$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons mit Pyridin  $C_{12}H_{15}O_5N_2 + C_5H_5N$ . *B.* Aus der  $\alpha$ -Form oder der  $\beta$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons oder einer der Phenylhydrazinverbindungen der  $\beta$ -Form beim Erhitzen mit Pyridin (BEH., LOHR, *A.* 362, 80, 99). — Trapezförmige Täfelchen (aus Pyridin). *F.*: 100—101°. Sehr wenig löslich in Äther, löslich in Wasser und Alkohol unter Abspaltung von Pyridin.

Pentaacetylderivat der  $\beta$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons  $C_{22}H_{23}O_{10}N_2$ . *B.* Aus der  $\beta$ -Form des [d-Glykose]-phenylhydrazons durch Essigsäureanhydrid in Pyridin unter Eiskühlung (AD. HOFMANN, *A.* 366, 311, 312, 313; BEHREND, REINSBERG, *A.* 377, [1910], 189, 191). — Amorphe Masse. Sintert von 40° an, schmilzt zwischen 50° und 70° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Pyridin.  $[\alpha]_D^{20}$ : +100,45° (in Pyridin; 1,0890 g in 25 ccm).

Phenyl-d-glykosazon s. S. 225.

[d-Glykose]-methylphenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glykose und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wäbrig-alkoholischer Lösung (NEUBERG, *B.* 35, 965 Anm. 2) oder in 50%iger Essigsäure (OFNER, *B.* 37, 4400; *M.* 26, 1168). — Weiße Täfelchen (aus 98%igem Alkohol). *F.*: 126—130° (O.), 130° (N.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1580.

Methyl-phenyl-d-glykosazon s. S. 226.

[d-Glykose]-äthylphenylhydrazon  $C_{14}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glykose und  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin in 90%igem Alkohol bei 2-stdg. Erhitzen unter Rückfluß (OFNER, *M.* 27, 78). — Weiße Nadeln aus Äthylalkohol mit 1  $C_2H_5O$ , die bei 80° sintern und bei 110° geschmolzen sind. Krystallisiert aus Methylalkohol in Täfelchen mit  $\frac{1}{2} CH_4O$ , die bei 112—116° schmelzen. Die alkoholfreie Verbindung schmilzt bei 116—118°.

[d-Glykose]-isoamylphenylhydrazon  $C_{17}H_{28}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glykose und  $\alpha$ -Isoamyl-phenylhydrazin in warmer wäbrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellbraune Krystalle (aus wäbr. Alkohol). *F.*: 128°. 100 ccm der gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 1,2 g.  $[\alpha]_D^{20}$ : —6,4° (in methylalkoholischer Lösung;  $c = 0,5$ ).

[d-Glykose]-allylphenylhydrazon  $C_{15}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glykose und  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin in warmer wäbrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäbr. Alkohol). *F.*: 155°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —5,3° (in methylalkoholischer Lösung;  $c = 0,5$ ).

[d-Glykose]-diphenylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_5N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Tl. d-Glykose mit 1,5 Tln. N.N-Diphenylhydrazin in wäbrig-alkoholischer Lösung (STAHEL, *A.* 258, 245). — Farblose Prismen (aus Wasser). *F.*: 161° bis 162°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

[l-Glykose]-diphenylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_5N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man erhitzt eine Lösung von l-Glykose (Bd. I, S. 903) in verd. Alkohol mit  $1\frac{1}{2}$  Tln. N.N-Di-

phenyl-hydrazin im geschlossenen Rohr 2 Stdn. auf 100° (E. FISCHER, *B.* 23, 2619). - - Farblose Nadelchen (aus Wasser). F: 162—163°. Recht schwer löslich in kaltem Wasser.

dl-Glykose-diphenylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_5N_2 = (C_6H_5)_2N:N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von dl-Glykose (Bd. I, S. 904) mit 1½ Tln. N.N-Diphenyl-hydrazin in verd. Alkohol auf 100° (E. FISCHER, *B.* 23, 2620). — Farblose Blättchen (aus Wasser). F: 132—133°.

[l-Gulose]-phenylhydrazon  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Gulose (Bd. I, S. 904) und Phenylhydrazin in wäbrig-essigsaurer Lösung (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 533). — Weiße Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 143° (E. F., ST.; BLANKSMA, VAN EKENSTEIN, *C.* 1908 II, 1583). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, etwas schwerer in kaltem Wasser und absol. Alkohol (E. F., ST.).

Phenyl-l-gulosazon s. S. 227.

dl-Gulose-phenylhydrazon  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dl-Gulose (Bd. I, S. 904) und Phenylhydrazin in wäbrig-essigsaurer Lösung (E. FISCHER, CURTISS, *B.* 25, 1029). — Farblose Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 143°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenyl-dl-gulosazon s. S. 227.

[d-Talose]-methylphenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch kurzes Erwärmen von d-Talose (Bd. I, S. 904) mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wäbrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (BLANKSMA, VAN EKENSTEIN, *Chem. Weekblad* 5, 780; *C.* 1908 II, 1584). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 154°.

[d-Mannose]-phenylhydrazon  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannose (Bd. I, S. 905) in kalter wäbriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1807). — Schwach gelbliche Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt je nach Art des Erhitzens zwischen 195° und 200° unter Zersetzung (E. F., HI., *B.* 21, 1806; 22, 1156). Löst sich bei längerem Kochen in 80—100 Tln. Wasser und fällt beim Erkalten zum größten Teil wieder aus; viel schwerer löslich in absol. Alkohol und Aceton, spurenweise in Äther und Benzol (E. F., HI., *B.* 21, 1806). Zeigt in Pyridinlösung keine Mutarotation;  $[\alpha]_D^{20}$  im Mittel + 26,66° (in ca. 6%iger Pyridinlösung) (AD. Hofmann, *A.* 366, 286). Die Lösung in verd. Salzsäure ist linksdrehend (E. F., HI., *B.* 21, 1806). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1538 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* 142, 581). — Acetylierung: AD. H., *A.* 366, 315.

Phenyl-d-mannosazon s. S. 225.

[l-Mannose]-phenylhydrazon  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Mannose (Bd. I, S. 908) in wäbr. Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 23, 374). — Kryställchen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 195° unter Gasentwicklung. Die salzsaure Lösung ist rechtsdrehend.

Phenyl-l-mannosazon s. S. 226.

dl-Mannose-phenylhydrazon  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dl-Mannose (Bd. I, S. 909) und Phenylhydrazin in wäbrig-essigsaurer Lösung (E. FISCHER, *B.* 23, 381). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt rasch erhitzt gegen 195° unter Zersetzung. Schwer löslich.

Phenyl-dl-mannosazon s. S. 226.

[d-Mannose]-methylphenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannose und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in warmer wäbrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Weiße Krystalle (aus wäbr. Alkohol). F: 178°. 100 ccm der gesättigten methylalkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 0,59 g.  $[\alpha]_D^{20}$ : + 8,6° (in methylalkoholischer Lösung; c = 0,5).

[d-Mannose]-äthylphenylhydrazon  $C_{14}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannose und  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin in warmer wäbrig-essigsaurer Lösung (v. E., L. D. B., *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäbr. Alkohol). F: 159°.  $[\alpha]_D^{20}$ : + 14,6° (in methylalkoholischer Lösung; c = 0,5).

[d-Mannose]-isoamylphenylhydrazon  $C_{17}H_{26}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannose und  $\alpha$ -Isoamyl-phenylhydrazin in warmer wäbrig-essigsaurer Lösung (v. E., L. D. B., *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäbr. Alkohol). F: 134°. 100 ccm der gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 3,5 g.  $[\alpha]_D^{20}$ : + 9,2° (in methylalkoholischer Lösung; c = 0,5).

[d-Mannose]-allylphenylhydrazon  $C_{15}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannose und  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin in warmer wäbrig-essigsaurer Lösung (v. E., L. D. B., *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäbr. Alkohol). F: 142°. 100 ccm der gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 0,7 g.  $[\alpha]_D^{20}$ : + 25,7° (in methylalkoholischer Lösung; c = 0,5).



[d-Mannose]-diphenylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_5N_2 = (C_6H_5)_2N:N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Mannose und N,N-Diphenylhydrazin in wäbrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (STAHEL, A. 258, 246). — Farblose Prismen. F: 155°.

[d-Galaktose]-phenylhydrazon  $C_{13}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH:N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Galaktose (Bd. I, S. 909) in konzentriert-wäßriger Lösung mit Phenylhydrazin (E. FISCHER, B. 20, 825; JACOBI, A. 272, 173). Geschwindigkeit der Bildung in wäßrig-essigsaurer Lösung: J., A. 272, 180. — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (E. F.); sintert bei 158°, schmilzt bei 160—162° (Zers.) (AD. HOFMANN, A. 366, 287). Fast unlöslich in Äther, löslich in ca. 10 Tln. heißem Alkohol, leicht löslich in Pyridin (AD. H.), sehr leicht in heißem Wasser (E. F.); löst sich bei 15° in etwa 60 Tln. Wasser (TANRET, Bl. [3] 27, 395).  $[\alpha]_D^{25}$ : —21,6° (in Wasser,  $p = 2$ ) (J., A. 272, 174);  $[\alpha]_D^{25}$ : —21,4° (in Wasser, 0,1396 g in 25 ccm Lösung) (AD. H.). Zeigt in Pyridinlösung Mutarotation;  $[\alpha]_D^{25}$ : Anfangswert +20,70°, Endwert +9,23° (1,0020 g in 25 ccm Lösung) (AD. H.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1536 Cal. (LANDRIEU, C. r. 142, 581). — Acetylierung: AD. HOFMANN, A. 366, 316). — Verbindung mit Pyridin  $C_{13}H_{18}O_5N_2 + C_5H_5N$ . B. Aus 3 g [d-Galaktose]-phenylhydrazon in 6 g heißem Pyridin (AD. HOFMANN, A. 366, 288). Weiße Blättchen. Sintert bei 153°, F: 156—158° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25}$ : —17,91° in 0,6%iger wäbr. Lösung, ohne Mutarotation; in ca. 4%iger Pyridinlösung  $[\alpha]_D^{25}$ : Anfangswert +17,39°, Endwert +7,99°. Spaltet bei längerem Stehen mit Alkohol alles Pyridin ab unter Rückbildung des Hydrazons.

Phenyl-d-galaktosazon s. S. 228.

[l-Galaktose]-phenylhydrazon  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH:N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . F: 158—160°, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; dreht in wäbr. Lösung ebenso stark nach rechts wie die d-Verbindung nach links (E. FISCHER, HERTZ, B. 25, 1260).

Phenyl-l-galaktosazon s. S. 228.

dl-Galaktose-phenylhydrazon  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH:N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . OH. B. Aus dl-Galaktose (Bd. I, S. 917) in konzentrierter wäßriger Lösung mit freiem oder essigsaurer Phenylhydrazin (E. FISCHER, HERTZ, B. 25, 1256; NEUBERG, WOHLGEMUTH, H. 36, 223). — Farblose Blättchen. Schmilzt bei 158—160° unter Dunkelfärbung; sehr leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (E. F., H.). — Wird durch Formaldehyd oder Benzaldehyd unter Bildung von dl-Galaktose zerlegt (N., W.).

Phenyl-dl-galaktosazon s. S. 228.

[d-Galaktose]-methylphenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Galaktose und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in kalter wäßrig-essigsaurer Lösung (VOTOČEK, VONDRAČEK, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 27, 270). — Farblose Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 187° (Zers.) (MORRELL, CROFTS, Soc. 75, 790), 187—188° (VOTOČEK, VONDRAČEK, B. 36, 4373), 190° (MÜTHER, TOLLENS, B. 37, 305 Anm.). Fast unlöslich in Methylalkohol (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, R. 15, 226), fast unlöslich in kaltem, schwer in heißem Alkohol (VOT., VON., Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 27, 270).

dl-Galaktose-methylphenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus dl-Galaktose und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (NEUBERG, WOHLGEMUTH, H. 36, 220). — F: 183°; schwer löslich in kaltem Wasser und organischen Mitteln, leichter in der Wärme (N., W., H. 36, 220 Anm. 4).

Methyl-phenyl-dl-galaktosazon s. S. 228.

[d-Galaktose]-äthylphenylhydrazon  $C_{14}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Galaktose und  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, R. 15, 225). — Weiße Krystalle (aus wäbr. Alkohol). F: 169°. Fast unlöslich in Eisessig. 100 ccm der gesättigten alkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 0,1 g. Zeigt in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung keine wahrnehmbare Drehung.

[d-Galaktose]-[(d-ämyl)-phenylhydrazon]  $C_{17}H_{28}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5] \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Galaktose und  $\alpha$ -(d-Ämyl)-phenylhydrazin in wäbr. Alkohol (NEUBERG, FEDERER, B. 38, 872). — Weiße Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 127—128°. 100 ccm einer Mischung von 5 Tln. Wasser + 2 Tln. Alkohol lösen 0,348 g bei Zimmertemperatur.

[d-Galaktose]-isoämylphenylhydrazon  $C_{17}H_{28}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Galaktose und  $\alpha$ -Isoämyl-phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, R. 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäbr. Alkohol). F: 116°. 100 ccm der gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten bei 16—18° 0,6 g.  $[\alpha]_D^{25}$ : +4,4° (in methylalkoholischer Lösung;  $c = 0,5$ ).

[d-Galaktose]-allylphenylhydrazon  $C_{15}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Galaktose und  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin in warmer wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). *F.*: 157°. 100 ccm der gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten bei 16–18° 0,3 g.  $[\alpha]_D$ : –8,6° (in methyllkoholischer Lösung;  $c = 0,5$ ).

[d-Galaktose]-diphenylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_5N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 1 Tln. d-Galaktose mit 1,5 Tln. N.N-Diphenylhydrazin im Wasserbad (STAHEL, *A.* 258, 246). — Farblose Prismen (aus Wasser). *F.*: 157°.

[d-Fructose]-phenylhydrazon  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Konnte nur in Form von Additionsverbindungen erhalten werden. — Verbindung mit Phenylhydrazin  $C_{12}H_{18}O_5N_2 + C_6H_5N_2$ . *B.* Aus 1 g d-Fructose (Bd. I, S. 918) in 11 ccm absol. Alkohol mit 1,5 g Phenylhydrazin in der Kälte (AD. HOFMANN, *A.* 366, 294; vgl. LANDRIEU, *C. r.* 142, 582). Hellgelbe Nadeln oder Prismen. Sintert von 50–60° an, schmilzt zwischen 140° und 150° unter Braunfärbung und Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, wasserhaltigem Äther und Pyridin (AD. H.). Zeigt in wäßr. Lösung konstante Linksrehung, in absol. Alkohol und Pyridin Mutarotation;  $[\alpha]_D$ : –4,22° (in Wasser, 0,9481 g in 25 ccm Lösung);  $[\alpha]_D$ : anfangs +6,56°, Endwert –3,45° (in absol. Alkohol, 0,7240 g in 25 ccm Lösung);  $[\alpha]_D$ : anfangs +8,51°, Endwert +3,40° (in Pyridin, 2,2030 g in 25 ccm Lösung) (AD. H.). Im Vakuum ziemlich haltbar, zersetzt sich an der Luft rasch unter Braunfärbung und Feuchtwerden. — Verbindung mit Pyridin  $C_{12}H_{18}O_5N_2 + C_5H_5N$ . *B.* Aus 4 g d-Fructose in 15 ccm Pyridin mit 4 g Phenylhydrazin (AD. HOFMANN, *A.* 366, 297). Weiße Täfelchen. Sintert bei 96°, schmilzt bei 98–100° unter Braunfärbung und Zersetzung. Leicht löslich in Pyridin, etwas schwerer in absol. Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Äther.  $[\alpha]_D$ : anfangs +8,77°, Endwert +3,33° (in Pyridin, 1,1259 g in 25 ccm Lösung). Zersetzt sich an der Luft unter Braunfärbung. Acetylierung: AD. H., *A.* 366, 320.

Phenyl-d-fructosazon s. u.

[d-Fructose]-methylphenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Fructose und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (OFNER, *M.* 26, 1166). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 116–120° (Zers.). Wird von verd. Essigsäure in Methyl-phenyl-d-fructosazon (S. 226) übergeführt.

Methyl-phenyl-d-fructosazon s. S. 226.

[d-Glykosen]-bis-phenylhydrazon, Phenyl-d-glykosazon, Phenyl-d-mannosazon, Phenyl-d-fructosazon  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch 1½-stdg. Erwärmen von d-Glykose (Bd. I, S. 879) oder d-Fructose (Bd. I, S. 918) in 20 Tln. Wasser mit 2 Tln. salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Tln. Natriumacetat oder mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* 17, 579, 581; 20, 821). Aus d-Mannose (Bd. I, S. 905) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in warmer wäßr. Lösung (E. F., *B.* 20, 832). Entsteht langsam beim Erwärmen von Saccharose (Syst. No. 4756) in 20 Tln. Wasser mit 1½ Tln. salzsaurem Phenylhydrazin und 2 Tln. Natriumacetat auf dem Wasserbad (E. F., *B.* 17, 582). Aus d-Glykosen (Bd. I, S. 932) in wäßr. Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte (E. F., *B.* 21, 2632; 22, 90). Aus [d-Glykose]-phenylhydrazon (S. 221) durch Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbad (E. F., *B.* 20, 825). Aus [d-Glykose]-phenylhydrazon durch Erwärmen mit 50%iger Essigsäure und etwas Alkohol auf dem Wasserbad (OFNER, *M.* 26, 1166). Aus [d-Mannose]-phenylhydrazon (S. 223) bei längerem Erwärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 374). Durch Erwärmen von salzsaurem d-Glykosamin (Bd. IV, S. 328) (TIEMANN, *B.* 19, 50) oder von essigsaurem d-Fructosamin (Bd. IV, S. 332) (E. F., *B.* 19, 1923) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad. — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von 100 g Saccharose und 10 g konz. Schwefelsäure in 1 l Wasser ca. 1 Stde., dann nach Zusatz von 100 g Phenylhydrazin und 170 g Natriumacetat 1½ Stdn. auf dem Wasserbad und filtriert vom ausgeschiedenen Osazon; aus dem Filtrat scheiden sich bei nochmaligem 2-stdg. Erwärmen weitere Mengen etwas weniger reinen Osazons ab (E. F., *B.* 19, 1921). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 204–205° zu dunkelroter Flüssigkeit, in der schwache Gasentwicklung stattfindet (E. F., *B.* 17, 579); schmilzt gegen 205° (208° korr.) unter Gasentwicklung, wenn in 2–3 Sekunden eine Temperatursteigerung von 1° erfolgt und bei beginnendem Schmelzen mit dem Erhitzen aufgehört wird (E. F., *B.* 41, 75). Fast unlöslich in Wasser (E. F., *B.* 17, 579); löslich in ca. 150 Teilen absol. Alkohol (E. F., TAFEL, *B.* 20, 3389); 1 g Pyridin löst in der Kälte 0,25 g, bei seinem Siedepunkt etwa 0,6 g (NEUBERG, *B.* 32, 3384).  $\alpha_D$ : –0,85° (0,1 g in 12 g Eisessig,  $l = 10$  cm) (E. F., *B.* 23, 385), –1° 30' (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol,  $l = 10$  cm) (N., *B.* 32, 3386). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1580. Molekulare

Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2353 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* 142, 582). — Bei der Reduktion in alkoholisch-wässriger Suspension mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen d-Fructosamin (Bd. IV, S. 332), Anilin und Ammoniak (E. F., B. 19, 1921). Wird durch konz. Salzsäure zerlegt in d-Glykosen (Bd. I, S. 932) und Phenylhydrazin (E. F., B. 21, 2632). — Phenyl-d-glykosazon verhält sich im tierischen Organismus indifferent (FIGORINI, R. A. L. [5] 17 II, 134; C. 1909 I, 1254).

[l-Glykosen]-bis-phenylhydrazon, Phenyl-l-glykosazon, Phenyl-l-mannosazon, Phenyl-l-fructosazon  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Erwärmen von [l-Mannose]-phenylhydrazon (S. 223) (E. FISCHER, B. 23, 374) oder von l-Glykose (Bd. I, S. 903) (E. F., B. 23, 2619) mit essigsauerm Phenylhydrazin in wäbr. Lösung. — Gelbe Nadelchen. Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen 195° dunkler und schmilzt gegen 205° unter Gasentwicklung; die Lösung in Eisessig dreht stark rechts (E. F., B. 23, 374). — Wird durch konz. Salzsäure unter Bildung von l-Glykosen (Bd. I, S. 933) zerlegt (E. F., B. 23, 375).

dl-Glykosen-bis-phenylhydrazon, Phenyl-dl-glykosazon, Phenyl-dl-mannosazon, Phenyl-dl-fructosazon, Phenyl- $\alpha$ -acrosazon  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen von dl-Mannose (Bd. I, S. 909) (E. FISCHER, B. 23, 382) oder viertelstündiges Erhitzen von dl-Fructose (Bd. I, S. 927) (E. F., B. 22, 100) mit überschüssigem essigsauerm Phenylhydrazin in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad. Über Bildung aus synthetisch dargestellten dl-Fructose ( $\alpha$ -Acrose) enthaltenden Gemischen s. bei dl-Fructose, Bd. I, S. 927. Aus  $\alpha$ -Acrosen (Bd. I, S. 933) in wäbr. Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin schon in der Kälte (E. F., TAFEL, B. 22, 99). — Gelbe Nadelchen (aus 96%igem Alkohol). Sintert bei 210°, schmilzt gegen 217° unter Zersetzung (E. F., T., B. 20, 3387). Fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig; die Eisessig-Lösung färbt sich rasch dunkelrot (E. F., T., B. 20, 2572); löslich in ca. 220 Tln. absol. Alkohol (E. F., T., B. 20, 3389). — Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure  $\alpha$ -Acrosamin (Bd. IV, S. 332) (E. F., T., B. 20, 2573).

[d-Glykosen]-3-methyläther-bis-phenylhydrazon, Phenyl-[3-methyl-d-glykosazon], Phenyl-[3-methyl-d-fructosazon]  $C_{19}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. FREUDENBERG, HIXON, B. 56 [1923], 2121, 2126; ANDERSON, CHARLTON, HAWORTH, Soc. 1929, 1331; A. CH., HA., NICHOLSON, Soc. 1929, 1337. — B. Durch Erwärmen von 3-Methyl-fructose (Bd. I, S. 926 auf Grund damaliger Auffassung als 6-Methyl-fructose formuliert) mit überschüssigem essigsauerm Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (IRVINE, HYND, Soc. 95, 1225). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178° (F., HL.; vgl. I., SCOTT, Soc. 103 [1913], 573).

[d-Glykosen]-mono-methylphenylhydrazon  $C_{13}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. d-Glykosen (Bd. I, S. 932) in 10 Tln. absol. Alkohol mit 1 Tl.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (E. FISCHER, B. 22, 90). — Fast farblose Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 171° und zersetzt sich dann. Leicht löslich in heißem Wasser.

[d-Glykosen]-phenylhydrazon-(2)-methylphenylhydrazon-(1)  $C_{19}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. [d-Glykose]-phenylhydrazon oder [d-Fructose]-phenylhydrazon und 2 Mol.-Gew. essigsauerm  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin, neben [d-Glykosen]-phenylhydrazon-(1)-methylphenylhydrazon-(2) (s. u.) (VOTOČEK, VONDRÁČEK, B. 37, 3849). Aus [d-Glykose]-methylphenylhydrazon und 2 Mol.-Gew. essigsauerm Phenylhydrazin (V., V., B. 37, 3849 Anm. 1). — Kugelförmige orangegelbe Aggregate. F: 205°.

[d-Glykosen]-phenylhydrazon-(1)-methylphenylhydrazon-(2)  $C_{19}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Glykose und phenylhydrazinhaltigem  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (OFNER, B. 37, 3363; M. 25, 1161). Aus d-Fructose,  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und Phenylhydrazin in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure (O.). Aus [d-Glykose]-phenylhydrazon oder [d-Fructose]-phenylhydrazon und 2 Mol.-Gew. essigsauerm  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin, neben [d-Glykosen]-phenylhydrazon-(2)-methylphenylhydrazon-(1) (s. o.) (VOTOČEK, VONDRÁČEK, B. 37, 3849; vgl. Ö.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (V., V.), 192–195° (O.). Ziemlich schwer löslich in heißem 96%igem Alkohol, unlöslich in heißem 40%igem Alkohol (O.).

[d-Glykosen]-bis-methylphenylhydrazon, Methyl-phenyl-d-glykosazon, Methyl-phenyl-d-fructosazon  $C_{20}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Entsteht in ziemlich geringer Ausbeute bei mehrtägigem Stehen von d-Glykose mit überschüssigem  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wäbrig-alkoholisch-essigsaurer Lösung (OFNER, B. 37, 3362, 4399; M. 25, 1160; 26, 1170; NEUBERG, B. 37, 4617; Ost, Z. Ang. 18, 1173), in hoher Ausbeute bei mehrstündigem Stehen von d-Fructose mit überschüssigem  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wäbrig-alkoholisch-essigsaurer Lösung (N., B. 35,

960; 37, 4617; Or., *M.* 26, 1183; Ost, *Z. Ang.* 18, 1173). Aus d-Glykosen und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wäßrig-essigsaurer Lösung beim Stehen oder kurzen Erwärmen auf 70° (E. FISCHER, *B.* 22, 91). Aus [d-Glykose]-methylphenylhydrazon und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure (Or., *M.* 25, 1162). Aus [d-Fructose]-methylphenylhydrazon bei 1-stdg. Stehen in wäßrig-alkoholisch-essigsaurer Lösung (Or., *M.* 26, 1166). — Gelbrote Nadeln (aus Benzol oder 10%igem Alkohol), F: gegen 152° (Zers.) (E. F.), 153° (N., *B.* 35, 961; Or., *B.* 37, 3362), 155—158° (Ost); hellgelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther), F: 158—160° (N., *B.* 35, 961). Fast unlöslich in Wasser (E. F.) und Ligroin (N., *B.* 35, 961), schwer löslich in Äther (E. F.) und Benzol (N., *B.* 35, 961), löslich in heißem Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, sehr leicht löslich in Pyridin (N., *B.* 35, 961); löslich in kaltem absol. Alkohol zu ca. 0,7% (Ost).  $\alpha_D$ : +1° 40' (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absol. Alkohol, l = 10 cm) (N., *B.* 35, 961);  $[\alpha]_D$ : +48° (in absol. Alkohol) (Ost). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1580. — Zersetzt sich beim Eindampfen seiner wäßrigen oder alkoholischen Lösungen (Ost). Wird durch rauchende Salzsäure in d-Glykosen und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin gespalten (E. F.).

dl - Glykosen - bis - methylphenylhydrazon, Methyl - phenyl - dl - glykosazon, Methyl - phenyl - dl - fructosazon, Methyl - phenyl -  $\alpha$  - acrosazon  $C_{20}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot CH \cdot C([N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH)$ . B. Aus  $\alpha$ -Acrose (Bd. I, S. 927) mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (NEUBERG, *B.* 35, 2630). Aus  $\alpha$ -Acrosen (Bd. I, S. 933) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (N.). — Rotstichiggelbe Nadeln (aus 10%igem Alkohol). F: 158° (korr.).

[d-Glykosen]-bis-äthylphenylhydrazon, Äthyl - phenyl - d - glykosazon, Äthyl - phenyl - d - fructosazon  $C_{22}H_{30}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N \cdot CH \cdot C([N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5] \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH)$ . B. Aus d-Glykose oder d-Fructose und  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (OFNER, *M.* 27, 76). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 143°.

[d - Glykosen] - bis - diphenylhydrazon, Diphenyl - d - glykosazon, Diphenyl - d - fructosazon  $C_{30}H_{30}O_4N_4 = (C_6H_5)_2N \cdot N \cdot CH \cdot C([N \cdot N(C_6H_5)_2] \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH)$ . B. Aus d-Fructose und N,N-Diphenyl-hydrazin in essigsaurer alkoholisch-wäßriger Lösung (NEUBERG, *B.* 35, 962). — F: 167°.

Phenyl - d - gulosazon, Phenyl - d - idosazon, Phenyl - d - sorbosazon  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C([N \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH)$ . B. Bei 2-stdg. Erwärmen von 1 Tl. d-Sorbose (Bd. I, S. 927) mit 3 Tln. salzsaurem Phenylhydrazin, 5 Tln. krystallisiertem Natriumacetat und 10 Tln. Wasser auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* 20, 827). Analog aus d-Gulose (Bd. I, S. 904) (E. F., PILOTY, *B.* 24, 527) und d-Idose (Bd. I, S. 909) (E. F., FAY, *B.* 28, 1982). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Äther). Sintert gegen 162°, schmilzt bei 164° zu dunkelroter Flüssigkeit; fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton (E. F.). Löst sich in siedendem Wasser zu 2,2%, in Methylalkohol bei 17° zu 1,7%, in Äthylalkohol bei 17° zu 1,02% (LOBBY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 19, 7).  $\alpha_D$ : -0° 15' (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absol. Alkohol, l = 10 cm) (NEUBERG, *B.* 32, 3386).  $[\alpha]_D$ : -6° (in 0,4%iger methylalkoholischer Lösung) (L. DE B., VAN E.).

Phenyl - l - gulosazon, Phenyl - l - idosazon, Phenyl - l - sorbosazon  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C([N \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH)$ . B. Durch 1-stdg. Erhitzen von l-Gulose (Bd. I, S. 904) oder von [l-Gulose]-phenylhydrazon (S. 223) mit überschüssigem essigsauerm Phenylhydrazin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 533). Aus l-Idose (Bd. I, S. 909) und essigsauerm Phenylhydrazin (E. F., FAY, *B.* 28, 1978). Analog aus l-Sorbose (Bd. I, S. 929) (LOBBY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 19, 7). — Gelbe Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 156° (E. F., St.). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol (E. F., St.). Löslich in siedendem Wasser zu 2,3%, in Methylalkohol bei 17° zu 1,7%, in Äthylalkohol bei 17° zu 1,02% (L. DE B., VAN E.).  $[\alpha]_D$ : +6° in 0,4%iger methylalkoholischer Lösung) (L. DE B., VAN E.).

Phenyl - dl - gulosazon, Phenyl - dl - idosazon, Phenyl - dl - sorbosazon, Phenyl -  $\beta$  - acrosazon<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C([N \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH)$ . B. Entsteht neben Phenyl -  $\alpha$  - acrosazon (S. 226) und anderen Produkten durch Einw. von essigsauerm Phenylhydrazin auf die Zuckergemische, die man aus Acroleindibromid (Bd. I, S. 633) mit kaltem Barytwasser (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 2573) oder aus Glykolaldehyd (Bd. I, S. 817) mit kalter verdünnter Natronlauge (JACKSON, *Soc.* 77, 130; FENTON, JACKSON, *Chem.* N. 80, 177) oder aus Glycerose (Bd. I, S. 847) (E. F., T., *B.* 20, 3386) bezw. Glycerinaldehyd (Bd. I, S. 845) (WOHL, NEUBERG, *B.* 33, 3108) mit kalter verdünnter Alkalilauge erhält.

<sup>1)</sup> Die „ $\beta$ -Acrose“ wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] durch SCHMITZ (*B.* 46, 2331) mit dl-Sorbose identifiziert.

Aus dl-Gulose (Bd. I, S. 904) und essigsäurem Phenylhydrazin (E. FISCHER, CURTISS, *B.* 25, 1030). — Gelbe Nadelchen (aus Essigester). F: 157—159° (E. F., C.), 158—159° (E. F., T., *B.* 20, 3387). In heißem Wasser viel schwerer löslich als die aktiven Formen (E. F., C.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, etwas schwerer in Essigester, sehr wenig in Äther und Benzol (E. F., T., *B.* 20, 3387).

**Phenyl-d-galaktosazon, Phenyl-d-tagatosazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 2 g d-Galaktose (Bd. I, S. 909) mit 8 g salzsaurem Phenylhydrazin, 12 g krystallisiertem Natriumacetat und 40 g Wasser auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* 17, 581; 20, 826). Aus d-Tagatose (Bd. I, S. 930) und Phenylhydrazin (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 265). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder aus Aceton + Äther). Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen 188° dunkel und ist bei 193—194° unter Gasentwicklung völlig geschmolzen (E. F., *B.* 20, 826); schmilzt unter Zersetzung bei ca. 186° (188° korr.), wenn die Temperatur in je 2—3 Sekunden um 1° gesteigert wird (E. F., *B.* 41, 76). Fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Aceton; wird von 60%igem Alkohol in der Wärme leichter gelöst als von absol. Alkohol (E. F., *B.* 20, 826).  $\alpha_D$ : +0° 48' (2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absol. Alkohol, l = 10 cm) (NEUBERG, *B.* 32, 3386). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2354 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* 142, 582). — Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Essigsäure: SCHULZ, DITTHORN, *H.* 32, 428.

**Phenyl-l-galaktosazon, Phenyl-l-tagatosazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Galaktose (Bd. I, S. 917) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1260). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei 192—195° unter Gasentwicklung.

**Phenyl-dl-galaktosazon, Phenyl-dl-tagatosazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man gießt 5 g Brom in eine kalte Lösung von 5 g Dulcit (Bd. I, S. 544) und 12 g krystallisierte Soda in 40 g Wasser, säuert nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Essigsäure an, fügt 5 g salzsaures Phenylhydrazin und 5 g Natriumacetat hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3390). Aus dl-Galaktose (Bd. I, S. 917) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1256). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 205—206° (Zers.); löslich in 40 Tln. heißem absolutem Alkohol (E. F., T.).

**Methyl-phenyl-dl-galaktosazon, Methyl-phenyl-dl-tagatosazon**  $C_{20}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Oxydation von Dulcit (Bd. I, S. 544) mit Bleidioxid und Salzsäure und Behandeln des Produkts mit  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin (NEUBERG, *B.* 35, 2629). — Krystalle (aus Wasser + etwas Pyridin). F: 148—150° (korr.). Ziemlich leicht löslich.

**Phenyl-glutosazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6H_{10}O_4$ . Nach SPOEHR, STRAIN, *J. biol. Chem.* 85 [1929—1930], 379, nicht einheitlich. — *B.* Aus Glucose (Bd. I, S. 930; Ergänzungswerk, Bd. I, S. 466) und Phenylhydrazin (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 277). — F: 165°. Löslichkeit in siedendem Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol bei 17°: 0,5 bzw. 2,0 und 1,4%<sub>0</sub>.  $[\alpha]_D$ : +6° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung).

**Phenyl-galtosazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6H_{10}O_4$ . *B.* Aus Galtose (Bd. I, S. 930; Ergänzungswerk, Bd. I, S. 466) und Phenylhydrazin (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 270). — F: 182°. Löslichkeit in siedendem Wasser: 0,2%<sub>0</sub>, in Methylalkohol bei 17°: 0,8%<sub>0</sub>, in Äthylalkohol bei 17°: 0,2%<sub>0</sub>.  $[\alpha]_D$ : +19° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung).

**Phenyl-formosazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6H_{10}O_4$ . *B.* Entsteht neben anderen Osazonen beim Erwärmen von Rohformose (Bd. I, S. 930) oder Methylenitan (Bd. I, S. 931) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (E. FISCHER, *B.* 21, 989; vgl. LOEW, *J. pr.* [2] 33, 339; *B.* 21, 274; 22, 479); wird von den anderen Osazonen auf Grund seiner Leichtlöslichkeit in Äther getrennt (E. F.). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Sintert gegen 130°, schmilzt gegen 144°; sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, viel schwerer in heißem Benzol (E. F.).

**Phenylosazon des Zuckers aus Glykolaldehyd**  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6H_{10}O_4$ . *B.* Durch Einw. von essigsäurem Phenylhydrazin auf den aus Glykolaldehyd beim Erhitzen im Vakuum entstehenden Zucker (Bd. I, S. 931) (FENTON, *Soc.* 71, 381). — F: 168—170°.

**Phenylcygnosazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6H_{10}O_4$ . *B.* Aus Cygnose (Bd. I, S. 931) und essigsäurem Phenylhydrazin (MANN, INCE, *C.* 1907 II, 1347). — Dünne gelbe Nadeln. F: 179°. Löslich in Alkohol.

**Phenyl-cacaosazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6H_{10}O_4$ . *B.* Aus Cacao (Bd. I, S. 931) und essigsäurem Phenylhydrazin (O. HESSE, *J. pr.* [2] 66, 408). — Gelbe Nadeln. F: 179—180°. In heißem Alkohol leicht löslich.

**Phenyl-rhamnohexosazon**  $C_{19}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Rhamnohexose (Bd. I, S. 932) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **23**, 3105) oder  $\beta$ -Rhamnohexose (E. FISCHER, MORRELL, *B.* **27**, 391) in wäbr. Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin auf dem Wasserbad. — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol mit heißem Wasser). Schmilzt gegen  $200^\circ$  unter Zersetzung (E. F., P.; E. F., M.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (E. F., P.).

**3.5-Bis-phenylhydrazon des 1-[Butylon-(1<sup>h</sup>)]-cyclohexen-(1)-ol-(2)-tetrons-(3.4.5.6)**  $C_{22}H_{20}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH)(:O)_2$ . Vgl. hierzu 4.6-Bis-benzol-azo-2-butyryl-phloroglucin ( $C_6H_5 \cdot N : N)_2 C_6(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH)_3$ , Syst. No. 2137.

**2.4.6-Triacetyl-phloroglucin-mono-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_3 \cdot C_6(OH)_3(CO \cdot CH_3)_2$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Formulierung zukommt, s. S. 116.

**2.4.6-Triacetyl-phloroglucin-bis-phenylhydrazon**  $C_{24}H_{24}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_3]_2 C_6(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . Zwei Verbindungen, denen vielleicht diese Formulierung zukommt, s. S. 116.

**4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-benzil-bis-phenylhydrazon, Vanillil-phenylosazon**  $C_{28}H_{26}O_4N_4 = [(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)]_2$ .

a) Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Osazon. *B.* Durch 5-stdg. Einleiten von Luft in eine auf  $-11^\circ$  bis  $-15^\circ$  abgekühlte Lösung von 6 g Vanillin-phenylhydrazon (S. 204) und 1,2 g Kaliumhydroxyd in 180 g Alkohol und 15 g Wasser und Ausfällen der Reaktionsflüssigkeit mit verd. Salzsäure und konz. Natriumacetatlösung (BULTZ, AMME, *A.* **321**, 23). — Hellgelbe Blättchen. F:  $155^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Läßt sich nicht in das  $\beta$ -Osazon umlagern.

b) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Osazon. *B.* Durch Oxydation von Vanillin-phenylhydrazon in alkoholischer, mit wäbriger Kalilauge versetzter Lösung mittels eines Luftstromes bei Zimmertemperatur (BULTZ, WIENANDS, *A.* **308**, 14; B., AMME, *A.* **321**, 23 Anm.). — Weiße Nadelchen (aus Acetessigester + Alkohol). F:  $199-200^\circ$  (Zers.); schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in warmem Acetessigester und Nitrobenzol (B., W.). — Gibt mit Salzsäure ein in Wasser leicht lösliches, leicht zersetzliches Additionsprodukt. Läßt sich nicht in ein stereoisomeres Osazon umwandeln; die Phenylhydrazinreste sind nicht durch Erhitzen mit verd. Säuren abzuspalten (B., W.).

**2.4.6-Trioxo- $\omega$ -[4-oxy-3-methoxy-benzal]-acetophenon-phenylhydrazon, Eriodictyonon-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{20}O_5N_2 = (HO)_3C_6H_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Eriodictyonon (Bd. VIII, S. 544) in Alkohol mit essigsauerm Phenylhydrazin (MOSSLER, *M.* **28**, 1032). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $184-186^\circ$ .

$\alpha, \gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan (ms-Benzolazo-2.4.6-trimethoxy-dibenzoylmethan,  $\omega$ -Benzolazo-2.4.6-trimethoxy- $\omega$ -benzoyl-acetophenon)  $C_{24}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Aus 2.4.6-Trimethoxy-dibenzoylmethan (Bd. VIII, S. 503) und diazotiertem Anilin (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1681). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $137^\circ$ . Lösung in konz. Schwefelsäure gelblichrot.

**[3-Nitro-benzal]-divanillin-bis-phenylhydrazon**  $C_{35}H_{31}O_8N_5 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2]_2 CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus [3-Nitro-benzal]-di-vanillin (Bd. VIII, S. 558) und Phenylhydrazin in Eisessig (Rogow, *B.* **35**, 1964). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F:  $226^\circ$  (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, schwerer in heißem Benzol, schwer in heißem Alkohol und heißem Äther, sehr schwer in heißem Ligroin.

**[3-Nitro-benzal]-di-veratrumaldehyd-bis-phenylhydrazon**  $C_{37}H_{35}O_8N_5 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2]_2 CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus [3-Nitro-benzal]-di-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 558) und Phenylhydrazin in Eisessig (Rogow, *B.* **36**, 3978). — Gelbe Nadelchen (aus Eisessig). F:  $203,5-204,5^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, schwer in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

**[d-Glyko- $\alpha$ -heptose]-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 24-stdg. Stehen von d-Glyko- $\alpha$ -heptose (Bd. I, S. 934) in konzentrierter

wäßriger Lösung mit Phenylhydrazin (E. FISCHER, A. 270, 76). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen  $170^\circ$  unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

[d-Glyko- $\beta$ -heptose]-phenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei mehrstündigem Stehen eines kalten Gemisches von 2 Tln. sirupförmiger d-Glyko- $\beta$ -heptose (Bd. I, S. 934) mit  $1\frac{1}{2}$  Tln. Phenylhydrazin (E. FISCHER, A. 270, 88). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $192^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

Phenyl-d-glykoheptosazon siehe unten.

[d-Glyko- $\alpha$ -heptose]-methylphenylhydrazon  $C_{14}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 0,4 g in wenig heißem Wasser gelöster d-Glyko- $\alpha$ -heptose (Bd. I, S. 934) und 0,5 g  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in 10 ccm Alkohol (WOHLGEMUTH, H. 35, 569). — Weiße Nadeln.  $\alpha$ :  $150^\circ$ . Dreht in  $1\frac{1}{6}$ iger wäßriger Lösung die Ebene des polarisierten Lichts nicht merklich.

[d-Glyko- $\alpha$ -heptose]-diphenylhydrazon  $C_{19}H_{24}O_6N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 0,5 g in wenig Wasser gelöster d-Glyko- $\alpha$ -heptose und 1 g N.N-Diphenylhydrazin in 20 ccm Alkohol (WOHLGEMUTH, H. 35, 570). — Weiße Nadeln.  $\alpha$ :  $140^\circ$ . Dreht in  $1\frac{1}{6}$ iger wäßriger Lösung die Ebene des polarisierten Lichts nicht merklich.

[d-Mannoheptose]-phenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Mannoheptose (Bd. I, S. 935) und essigsauerm Phenylhydrazin in kalter wäßriger Lösung (E. FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2229). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $197$ – $200^\circ$  unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Zeigt in Salzsäure keine wahrnehmbare Drehung.

Phenyl-d-mannoheptosazon siehe unten.

[l-Mannoheptose]-phenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus l-Mannoheptose (Bd. I, S. 935) in kalter konzentrierter wäßriger Lösung und essigsauerm Phenylhydrazin (SMITH, A. 272, 187). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen  $196^\circ$  unter Zersetzung.

Phenyl-l-mannoheptosazon siehe unten.

dl-Mannoheptose-phenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus dl-Mannoheptose (Bd. I, S. 935) und Phenylhydrazin (SMITH, A. 272, 188). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $175$ – $177^\circ$  unter Zersetzung.

Phenyl-dl-mannoheptosazon s. S. 231.

[d-Gala- $\alpha$ -heptose]-phenylhydrazon  $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Gala- $\alpha$ -heptose (Bd. I, S. 935) in wäßr. Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin (E. FISCHER, A. 288, 144). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $200^\circ$  unter Gasentwicklung. Löslich in mehr als 30 Tln. siedendem Wasser oder  $50\%$ igem Alkohol.  $\alpha_D$ :  $+1,5^\circ$  (0,206 g in 2 ccm kalter konzentrierter Salzsäure + 5 ccm Wasser,  $l = 10$  cm).

Phenyl-d-galaheptosazon s. S. 231.

Rhamnoheptose-phenylhydrazon  $C_{14}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Rhamnoheptose (Bd. I, S. 936) in kalter wäßriger Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin (E. FISCHER, PILOTY, B. 23, 3108). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen  $200^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenyl-rhamnoheptosazon s. S. 231.

Phenyl-d-glykoheptosazon  $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Glyko- $\alpha$ - oder  $\beta$ -heptose (Bd. I, S. 934) und essigsauerm Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, A. 270, 77, 88). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt gegen  $195^\circ$  unter Zersetzung; fast unlöslich in Wasser und Äther, löslich in etwa 60 Tln. siedendem absolutem Alkohol (E. F.).  $\alpha_D$ :  $+0^\circ 30'$  (0,15 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absol. Alkohol,  $l = 10$  cm) (WOHLGEMUTH, H. 35, 571). — Wird durch gelindes Erwärmen mit konz. Salzsäure in Phenylhydrazin und Heptoson zerlegt (E. F.).

Phenyl-d-mannoheptosazon  $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus [d-Mannoheptose]-phenylhydrazon (s. o.) und essigsauerm Phenylhydrazin in heißer wäßriger Lösung (E. FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2231). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung gegen  $200^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser und Äther, recht schwer löslich in heißem Alkohol.  $\alpha_D$ :  $+0,24^\circ$  (0,101 g in 12 g Eisessig,  $l = 10$  cm).

Phenyl-l-mannoheptosazon  $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus l-Mannoheptose (Bd. I, S. 935) und Phenylhydrazin in  $50\%$ iger Essigsäure auf dem Wasserbad (SMITH, A. 272, 187). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 203° unter Zersetzung. Schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther.

**Phenyl-dl-mannoheptosazon**  $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dl-Mannoheptose (Bd. I, S. 935) und essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (SMITH, *A.* 272, 188). — Gelbe Nadeln. Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung.

**Phenyl-d-galaheptosazon**  $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Gala- $\alpha$ -heptose (Bd. I, S. 935) oder deren Phenylhydrazon (S. 230) und essigsaurem Phenylhydrazin bei mehrstündigem Erwärmen in verdünnter wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *A.* 288, 146). — Gelbe Nadeln (aus ca. 200 Tln. siedendem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 218° (224° corr.) unter Zersetzung.

**Phenyl-l-galaheptosazon, Phenyl-perseulosazon**  $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Zur Konfiguration vgl. LA FORGE, *J. biol. Chem.* 23 [1916—1917], 514. — *B.* Beim Erwärmen von Perseulose (Bd. I, S. 936) mit essigsaurem Phenylhydrazin (BERTRAND, *C. r.* 147, 203; *Bl.* [4] 5, 631). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233° (MAQUENNESCHER Block); sehr wenig löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, löslich in siedendem 95%igem Äthylalkohol zu 0,5% (B.).

**Phenyl-volemosazon**  $C_{19}H_{24}O_5N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_7H_{12}O_5$ . *B.* Man löst 1 Tl. Volemit (Bd. I, S. 549) mit 2,4 Tln. krystallisierten Soda in 8 Tln. Wasser, fügt zu der auf 0° abgekühlten Lösung 1 Tl. Brom, bringt das Brom durch Schütteln in Lösung und läßt etwa 1 Stunde bei 0° stehen; man übersättigt die nunmehr Volemose (Bd. I, S. 936) enthaltende Lösung schwach mit Schwefelsäure, beseitigt das frei werdende Brom durch schweflige Säure und neutralisiert mit Natronlauge; schließlich säuert man mit Essigsäure schwach an, fügt 2 Tle. Phenylhydrazin, 2 Tle. 50%ige Essigsäure und 1 Tl. Natriumacetat hinzu und erwärmt 1½ Stunden auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* 28, 1974). — Gelbe Krystalle (aus heißem Alkohol + warmem Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 196° unter Zersetzung. Äußerst schwer löslich in heißem Wasser.

**Phenyl-volemulosazon**  $C_{19}H_{24}O_5N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_7H_{12}O_5$ . *B.* Aus der durch Sorbosebakterium aus Volemit erzeugten Ketose (Volemulose, Bd. I, S. 936) (BERTRAND, *C. r.* 126, 764 Anm.; *Bl.* [3] 19, 348 Anm.; vgl. B., *A. ch.* [8] 3, 209). — F: 205—207°.

**Phenyl-rhamnoheptosazon**  $C_{20}H_{26}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Rhamnoheptose (Bd. I, S. 936) oder deren Phenylhydrazon (S. 230) mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3108). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Sehr schwer löslich in Wasser und in heißem Alkohol.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[2-äthoxy-phenyl]- $\gamma$ -[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan (ms-Benzolazo-2.4.6-trimethoxy-2'-äthoxy-dibenzoylmethan,  $\omega$ -Benzolazo-2.4.6-trimethoxy- $\omega$ -[2-äthoxy-benzoyl]-acetophenon)**  $C_{26}H_{26}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Einw. von diazotiertem Anilin auf 2.4.6-Trimethoxy- $\omega$ -[2-äthoxy-benzoyl]-acetophenon (Bd. VIII, S. 546) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 35, 1682). — Orange gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88—90°.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]- $\gamma$ -[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan (ms-Benzolazo-2.4.6.4'-tetramethoxy-dibenzoylmethan,  $\omega$ -Benzolazo-2.4.6-trimethoxy- $\omega$ -anisoyl-acetophenon)**  $C_{25}H_{24}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Einw. von diazotiertem Anilin auf 2.4.6-Trimethoxy- $\omega$ -[4-methoxy-benzoyl]-acetophenon (Bd. VIII, S. 546) (v. K., T., *B.* 35, 1682). — Blätter (aus Alkohol). F: 169°. Lösung in konz. Schwefelsäure rot.

**3.5-Bis-phenylhydrazon des 1- $[\beta$ -(4-Oxy-phenyl)-propionyl]-cyclohexen-(1)-ol-(2)-tetrons (3.4.5.6)**  $C_{27}H_{22}O_5N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)(OH)(:O)_2$ . Vgl. hierzu Bis-benzolazo-phloretin  $(C_6H_5 \cdot N : N)_2 C_6(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)(OH)_3$ , Syst. No. 2137.

**[d-Glyko- $\alpha$ -a-octose]-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{22}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glyko- $\alpha$ -a-octose (Bd. I, S. 937) in kalter wäßriger Lösung mit Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 270, 97). — Schwach gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 190° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in absol. Alkohol.

Phenyl-d-glyko- $\alpha$ -octosazon s. S. 232.



[d-Mannooctose]-phenylhydrazon  $C_{14}H_{22}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannooctose (Bd. I, S. 937) in kalter wäßriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2235). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung bei 212°. Schwer löslich in heißem Wasser.

[d-Gala- $\alpha$ -octose]-phenylhydrazon  $C_{14}H_{22}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Gala- $\alpha$ -octose (Bd. I, S. 937) und Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 288, 150). — Schwach gelbe Blättchen (aus ca. 40 Tln. heißem Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 200—205° unter Zersetzung.

Phenyl-d-glyko- $\alpha$ -octosazon  $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glyko- $\alpha$ -octose (Bd. I, S. 937) oder deren Phenylhydrazon (S. 231) mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *A.* 270, 98). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 210—212° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser.

Phenyl-d-mannooctosazon  $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannooctose (Bd. I, S. 937) oder deren Phenylhydrazon (s. o.) mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2235). — Gelbe Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung gegen 223°. Unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol.

Phenyl-d-gala- $\alpha$ -octosazon  $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung; so gut wie unlöslich in Wasser (E. FISCHER, *A.* 288, 151).

Digallacyl-bis-phenylhydrazon  $C_{28}H_{26}O_6N_4 = [(HO)_3C_6H_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 - ]_2$ . *B.* Beim Kochen von Digallacyl (Bd. VIII, S. 566) mit Phenylhydrazin und Alkohol bis zur völligen Lösung (v. GEORGIEVIC, *M.* 20, 459). — Schwach gelbe Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol (aus Alkohol). Schwärzt sich bei 190°, zersetzt sich bei 206—207°.

$\alpha$ , $\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]- $\gamma$ -[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan (ms-Benzolazo-2.4.6.3'-tetramethoxy-4'-äthoxy-dibenzoyl-methan,  $\omega$ -Benzolazo-2.4.6-trimethoxy- $\omega$ -[3-methoxy-4-äthoxy-benzoyl]-acetophenon)  $C_{27}H_{28}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5)] \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Einw. von diazotiertem Anilin auf 2.4.6-Trimethoxy- $\omega$ -[3-methoxy-4-äthoxy-benzoyl]-acetophenon (Bd. VIII, S. 562) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 35, 1682). — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 166—167°. Dunkelrot löslich in konz. Schwefelsäure.

[d-Glyko- $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -nonose]-phenylhydrazon  $C_{15}H_{24}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_7 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glyko- $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -nonose (Bd. I, S. 938) in kalter konzentrierter wäßriger Lösung mit Phenylhydrazin und wenig Essigsäure (E. FISCHER, *A.* 270, 105). — Farbloser, körnig krystallinischer Niederschlag (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 195—200° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in 25—30 Tln. heißem Wasser.

Phenyl-d-glyko- $\alpha$ , $\alpha$ -nonosazon siehe unten.

[d-Mannononose]-phenylhydrazon  $C_{15}H_{24}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_7 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannononose (Bd. I, S. 938) und Phenylhydrazin (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2237). — Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 223°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenyl-d-mannononosazon siehe unten.

Phenyl-d-glyko- $\alpha$ , $\alpha$ -nonosazon  $C_{21}H_{28}O_7N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glyko- $\alpha$ , $\alpha$ -nonose (Bd. I, S. 938) und überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *A.* 270, 106). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 220—223° unter völliger Zersetzung. Äußerst schwer löslich in heißem Alkohol oder Wasser, etwas leichter in verd. Alkohol.

Phenyl-d-mannononosazon  $C_{21}H_{28}O_7N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannononose (Bd. I, S. 938) und überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2237). — Gelbe Nadeln. F: 217° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Monocarbonsäuren.*

**N'-Formyl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin**  $C_6H_5ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus 10,8 g Phenylhydrazin und 36,8 g 50%iger Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur (DE VRIES, *B.* 27, 1522) oder besser beim Erhitzen bis zum beginnenden Sieden (BAMBERGER, *B.* 30, 1264 Anm.). Bei 12-stdg. Stehen eines äquimolekularen Gemisches von Phenylhydrazin und krystallisierter Ameisensäure (BRUNNER, *M.* 18, 528; vgl. LEIGHTON, *Am.* 20, 677). Durch 3-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Ameisensäureäthylester auf 60° (BAIDAKOWSKI, REFORMATSKI, *R.* 35, 63). Das Natriumsalz entsteht, wenn man eine Lösung von 23 g Natrium in 500 ccm absol. Alkohol mit 108 g Phenylhydrazin und 75 g Ameisensäureäthylester  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt (CLAISEN, *A.* 287, 370).  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin entsteht neben N,N'-Diphenylformazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) beim Eintragen von 15 g Ortho-ameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) in die auf 0° abgekühlte Lösung von 33 g Phenylhydrazin in 40 g 30%iger Essigsäure (CL., *A.* 287, 368). Aus 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Formamid beim Erhitzen (JUST, *B.* 19, 1201; PELLIZZARI, *G.* 16, 201) oder bei mehrstündigem Stehen in Eisessiglösung (HIRST, COHEN, *Soc.* 67, 829). Entsteht neben 1,4-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin-dihydrid-(1,4) (Syst. No. 4013) beim Eintragen von alkoh. Kali in ein Gemisch aus Chloroform, Phenylhydrazin und Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* 55, 242). Aus N-Nitroso-formanilid (Bd. XII, S. 581) oder N-Nitroso-[form-p-toluidid] (Bd. XII, S. 984) in Benzol mit Phenylhydrazin unter Eiskühlung (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* 42, 4874). — Blättchen (aus Alkohol). F: 145—146° (CL.), 145° (JU.; PE.; BAL., RE.; GROVETTI, *G.* 39 II, 655), 144—145° (L.), 144° (RU.; BR.), 140° (DE V.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform, leicht in heißem Wasser und Alkohol (JU.). Leicht löslich in verdünnten wäßrigen Alkalien (CL.). — Beim Erhitzen auf 190—220° entsteht wenig 1,4-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin-dihydrid-(1,4) (Syst. No. 4013) (BAM., *B.* 30, 1263).  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin entwickelt beim Erwärmen mit Kalk bis 230° nur spurenweise Ammoniak (BRUNNER, *M.* 18, 528). Beim Kochen mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung entsteht N'-Formyl-N,N-diphenylhydrazin (S. 234) (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1076). Gibt mit salpetriger Säure N-Nitroso-N'-formyl-N-phenylhydrazin (Syst. No. 2067) (Gro.). Das Natriumsalz  $NaC_6H_5ON_2$  liefert mit Äthyljodid in trockenem Äther das  $\beta$ -Formyl- $\beta$ -äthyl-phenylhydrazin (S. 234), während in absolutem Alkohol vorwiegend  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -äthyl-phenylhydrazin entsteht (S. 234) (FREER, SHERMAN; *Am.* 18, 574).  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin gibt mit Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) in Benzol Bernsteinsäurebis- $[\beta$ -formyl- $\alpha$ -phenylhydrazid] (S. 272) (FREUND, WISCHREWIANSKY, *B.* 26, 2496). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin mit Phosgen (Bd. III, S. 13) in Benzol auf 100° entsteht 3-Phenyl-1,3,4-oxdiazolon-(2)

$$C_6H_5 \cdot N \text{---} N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ OC \quad O \cdot CH \end{array} \quad (\text{Syst. No. 4544}) \quad (\text{FR., GOLD-SMITH, } B. 21, 2458; \text{FR., KUE, } B. 23, 2821, 2843).$$
 Aus  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) entsteht 2,4-Diphenyl-1-formyl-semicarbazid (S. 284) (VAHLE, *B.* 27, 1516); analog entsteht mit Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) 2,4-Diphenyl-1-formyl-thiosemicarbazid (S. 284) (V.). Trocknes  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin, in Chloroform suspendiert, liefert mit Kohlensäuredichlorid-anil (Bd. XII, S. 447) 3-Phenyl-1,3,4-oxdiazolon-(2)-anil

$$C_6H_5 \cdot N \text{---} N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \cdot N : C \quad O \cdot CH \end{array} \quad (\text{Syst. No. 4544});$$
 bei Gegenwart von Wasser entsteht 2,4-Diphenyl-1-formyl-semicarbazid (FREUND, KÖNIG, *B.* 26, 2870). Bei der Kondensation von  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) in Toluol in Gegenwart von Phosphortrichlorid entstehen 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3561), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) und Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]  $C_6H_5 \cdot N \text{---} CO \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ N=C(CH_3) \quad C : CH \cdot HC \quad CO \text{---} N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(CH_3)=N \end{array}$  (Syst. No. 4139) (STOLZ, *J. pr.* [2] 55, 166, 171).

—  $NaC_6H_5ON_2$ . *Darst.* Man trägt 59 g gepulvertes  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin in die kalte Lösung von 10 g Natrium in absol. Alkohol ein, schüttelt um und gießt in 1 Liter Äther (FREER, SHERMAN, *Am.* 18, 572). Nadeln. —  $Na_2C_7H_6ON_2$ . *B.* Beim Eintragen von festem Natriumäthylat in eine äther. Lösung von  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin (COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* 69, 95). Orangegebl.

**$\beta$ -Phenyliminomethyl-phenylhydrazin** bzw. **Anilinomethylen-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{12}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH : N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von N,N'-Diphenylformamidin (Bd. XII, S. 236) mit Phenylhydrazin und wenig Benzol auf dem Wasserbad (WALTHER, *J. pr.* [2] 53, 470; ZWINGENBERGER, WALTHER, *J. pr.* [2] 57, 223). In kleiner Menge, neben N,N'-Diphenylformazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092), Anilin und Salmiak, bei der Einw. von Phenylhydrazin auf salzsaures Dichlormethylformamidin (Bd. II, S. 90) in Benzol (DAINS, *B.* 35, 2503). Aus Phenylhydrazin und Isoformanilid-O-methyläther (Bd. XII, S. 235) (O. SCHMIDT, *B.* 36, 2481). — Blättchen

(aus Äther und Ligroin). F: 114° (D.), 109—109,5° (O. SCH.), 106—108° (W.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Wasser (O. SCH.). Leicht zersetzlich (W.; Z. W.; O. SCH.). — Hydrochlorid. F: 187° (Zers.) (O. SCH.).

**$\beta$ -Oximinomethyl-phenylhydrazin, Formhydroximsäure-phenylhydrazid** bzw. **Hydroxylaminomethylen-phenylhydrazin, Formhydroxamsäure-phenylhydrazon**  $C_6H_5ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH : N \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Durch Erwärmen von Formamidoxim (Bd. II, S. 91) mit einer gesättigten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (WIELAND, HESS, *B.* 42, 4191). Aus der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons (S. 235) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak bei 0° gesättigte Suspension in absol. Alkohol bei 30—40° (BAMBERGER, FREI, *B.* 35, 1085). — Weiße Nadeln (aus Alkohol) (B., F.). Zersetzt sich bei 113,5° (B., F.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Wasser und Petroläther; löslich in Mineralsäuren (B., F.). — Wird bei Gegenwart von Alkalilauge durch Luft leicht oxydiert; liefert durch Oxydation mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung Benzolazoformaldoxim (Syst. No. 2092) (B., F.). Wird von Wasser beim Kochen zuerst mit gelber Farbe gelöst, dann unter Entwicklung von Ammoniak und unter intermediärer Bildung von Diazobenzol zersetzt (B., F.).

**N'-Formyl-N-methyl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad (HARRIES, *B.* 27, 697). — Krystallmasse (aus Äther). F: 50—51°.  $Kp_{11}$ : 183—185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, kaum in Ligroin.

**$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -iminomethyl-phenylhydrazin** bzw.  **$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -aminomethylen-phenylhydrazin**  $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CH : NH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot NH_2$ ,  **$\omega$ -Methyl- $\omega$ -phenyl-formamidrazon<sup>1)</sup>**. *B.* Durch Reduktion von Nitroformaldehyd-methylphenylhydrazon (S. 235) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAMBERGER, O. SCHMIDT, *B.* 34, 593). — Nadeln (aus Ligroin). F: 101° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, siedendem Ligroin und siedendem Wasser.

**N'-Formyl-N,N'-dimethyl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Formyl- $\alpha,\beta$ -dimethyl-phenylhydrazin**  $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CHO$ . *B.* Man kocht eine Lösung von  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin (s. o.) in Toluol mit Natrium, fügt nach dem Erkalten Methyljodid hinzu und erwärmt einige Stunden (HARRIES, *B.* 27, 697). — Flüssig.  $Kp_7$ : 147—148°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Läßt sich durch Salzsäure zu  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-phenylhydrazin (S. 119) verseifen.

**N'-Formyl-N-äthyl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -äthyl-phenylhydrazin**  $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazins  $NaC_6H_4ON_2$  (S. 233), gelöst in absol. Alkohol, und Äthyljodid (FREER, SHERMAN, *Am.* 18, 574). — Nadeln (aus Äther). F: 78—79°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien, außer in Petroläther. — Beim Erhitzen mit Amylalkohol und Natrium entstehen  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (S. 119), Äthylanilin und Ammoniak. Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat und Äthyljodid in konzentrierter absolut-alkoholischer Lösung auf 100° unter Druck  $\beta$ -Formyl- $\alpha,\beta$ -diäthyl-phenylhydrazin (s. u.).

**N-Formyl-N-äthyl-N'-phenylhydrazin,  $\beta$ -Formyl- $\beta$ -äthyl-phenylhydrazin**  $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_2H_5) \cdot CHO$ . *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz des  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazins  $NaC_6H_4ON_2$  (S. 233) und Äthyljodid in trockenem Äther im Druckrohr bei 100° (F., SH., *Am.* 18, 576). — Rhomboeder (aus Äther oder Alkohol). F: 106°. Unlöslich in Petroläther und Wasser, löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien. — Beim Erhitzen mit Amylalkohol und Natrium entstehen Anilin und Äthylamin. Reagiert nicht mit Natriumäthylat und Äthyljodid.

**N'-Formyl-N-methyl-N'-äthyl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -äthyl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(C_2H_5) \cdot CHO$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazins (s. o.) und Äthyljodid (HARRIES, *B.* 27, 702). — Öl.  $Kp_{12}$ : 169°.

**N'-Formyl-N,N'-diäthyl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Formyl- $\alpha,\beta$ -diäthyl-phenylhydrazin**  $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N(C_2H_5) \cdot CHO$ . *B.* Aus  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -äthyl-phenylhydrazin (s. o.), Äthyljodid und einer konzentrierten absolut-alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (FREER, SHERMAN, *Am.* 18, 575). — Öl.  $Kp_7$ : 139—140°. — Beim Erhitzen mit Amylalkohol und Natrium entstehen Äthylamin und Äthylanilin.

**N'-Formyl-N,N-diphenylhydrazin**  $C_{13}H_{12}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus N,N-Diphenylhydrazin (S. 122) und Ameisensäure oder beim Kochen von  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1076, 1077). Beim Erhitzen von Oxalsäure-mono- $[\beta,\beta$ -diphenylhydrazid] (S. 269) auf

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

180° (BÖLSING, TAFEL, *B.* 25, 1554). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116,5° (G., J., H.), 116° (B., T.). Schwer löslich in Ligroin und heißem Wasser, leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (G., J., H.).

**Nitromethylen-phenylhydrazin, Nitroformaldehyd-phenylhydrazon (Benzol-azo-nitromethan)**  $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NO_2$ . *B.* Bei der Einw. von Natrium-isonitromethan (Bd. I, S. 76) auf Diazobenzol (Syst. No. 2193) in alkal. Lösung, neben zahlreichen anderen Produkten (BAMBERGER, O. SCHMIDT, LEVINSTEIN, *B.* 33, 2050, 2052; vgl. BAMBERGER, *B.* 27, 159). — *Darst.* Durch Eingießen einer frisch bereiteten Lösung von Natrium-isonitromethan in eine auf 0° abgekühlte, neutralisierte Benzoldiazoniumchlorid-lösung (BA., SCH., L., *B.* 33, 2060).

Existiert in zwei (wahrscheinlich stereoisomeren) Formen, die beide neutral reagieren, den elektrischen Strom nicht leiten, sich refraktrometrisch gleich verhalten und sich in chemischer Beziehung nicht wesentlich unterscheiden (BRÜHL, *B.* 29, 2904, 2906; BA., SCH., *B.* 34, 575, 2003, 2008). Zur Art der Isomerie vgl. BAMBERGER, O. SCHMIDT, *B.* 34, 2004; DIMROTH, *A.* 377 [1910], 136; SIDGWICK, EWBank, *Soc.* 119 [1921], 491.

**$\alpha$ -Form**  $\begin{array}{c} HC \cdot NO_2 \\ | \\ N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  (?). Krystallisiert aus Ligroin-, Chloroform- oder Benzol-

Lösung (BA., SCH., *B.* 34, 2003). Orangerote Prismen. Monoklin (GRUBENMANN, *B.* 34, 580; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 287). F: 74,5—75,5° (BA., SCH., *B.* 34, 580, 2002). Leicht löslich in siedendem Ligroin, in Chloroform und Benzol (BA., SCH., *B.* 34, 580). Wird durch Erwärmen der trocknen Krystalle oder durch Lösen in Ätzlauge und Wiederausfällen mit Säuren oder durch Krystallisation aus Alkohol oder Wasser in die  $\beta$ -Form (s. u.) umgewandelt (BA., SCH., *B.* 34, 2002, 2008).

**$\beta$ -Form**  $\begin{array}{c} HC \cdot NO_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N \end{array}$  (?). Krystallisiert aus alkoh. Lösung in goldgelben Nadeln.

F: 84,5—85,5° (BA., SCH., *B.* 34, 581, 2002). Löst sich in Chloroform, Benzol und Ligroin schwieriger als die  $\alpha$ -Form (s. o.) auf und geht dabei in diese über (BA., SCH., *B.* 34, 580, 2003).

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine bei 0° mit Ammoniakgas gesättigte, absolut-alkoholische Suspension von Nitroformaldehyd-phenylhydrazon, so entsteht aus beiden Formen  $\beta$ -Oximinomethyl-phenylhydrazin (S. 234) neben anderen Produkten (BA., FRER, *B.* 35, 1085). Bei der Einw. von Säuren auf Nitroformaldehyd-phenylhydrazon oder auch durch Selbstzersetzung der  $\alpha$ -Form des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen bildet sich N.N'-Diphenyl-C-nitro-formazan (Syst. No. 2092) (BA., SCH., *B.* 34, 586, 588). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Natriumsalz des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons in Methylalkohol erhält man Nitroformaldehyd-methylphenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot NO_2$  (s. u.) (BA., SCH., *B.* 34, 590). Diazobenzol reagiert mit Nitroformaldehyd-phenylhydrazon unter Bildung von N.N'-Diphenyl-C-nitro-formazan (BA., SCH., *B.* 34, 587). Mit Diazomethan liefert Nitroformaldehyd-phenylhydrazon in äther. Lösung Benzolazo-isonitromethan-methyläther  $C_6H_5 \cdot N : N : CH : NO \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) (BA., SCH., *B.* 34, 589).

**Natriumsalz.** *B.* Man löst 5 g der  $\alpha$ - oder der  $\beta$ -Form des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons in möglichst wenig Aceton, versetzt mit 20 ccm 2 n-Natronlauge und dann mit 100 ccm 33%iger Natronlauge (BA., SCH., *B.* 34, 582). — Orangegelbe Nadeln. Wird durch Wasser kaum hydrolysiert.

**Jodnitromethylen-phenylhydrazin**  $C_7H_7O_2N_3I = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CI \cdot NO_2$  s. S. 308.

**N $\beta$ .N $\beta'$ -Diphenyl-formhydrazidin**<sup>1)</sup>  $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei mehrwöchigem Stehen einer Lösung von salzsaurem Formiminoäthyläther (Bd. II, S. 28) in absol. Alkohol mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, neben anderen Produkten; man behandelt den gebildeten Niederschlag mit warmem Benzol und fällt die Benzollösung durch Petroläther (PINNER, *B.* 17, 2002). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Färbt sich beim Übergießen mit Salzsäure oder Schwefelsäure rot.

**Nitromethylen-methylphenylhydrazin, Nitroformaldehyd-methylphenylhydrazon**  $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot NO_2$ . *B.* Man läßt eine Lösung von 0,28 g Natrium in 22 ccm Methylalkohol zur siedenden Lösung von 1 g der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons (s. o.) und 3,45 g Methyljodid in 15 ccm Methylalkohol tropfen (BAMBERGER, O. SCHMIDT, *B.* 34, 590). Bei der Einw. von Dibromnitromethan (Bd. I, S. 77) auf  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (B., SCH., *B.* 34, 592). — *Darst.* Man kocht 3 g Natriumsalz des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons (s. o.) mit 6 ccm Methylalkohol und 6 g Methyljodid 3 Stunden am Rückflußkühler, destilliert dann die flüchtigen Verbindungen

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -hydrazidin vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

ab und gießt in 100 ccm eiskalte  $n/2$ -Natronlauge (B., SCH., B. 34, 590). — Gelbe Blätter oder Nadeln. F: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Ligroin. Unlöslich in Ätzlauge. In konz. Schwefelsäure mit brandroter Farbe löslich, die auf Zusatz von Dichromat in Rotviolett übergeht. Liefert bei der Reduktion  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -iminomethyl-phenylhydrazin (S. 234), sowie  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) und Methylamin.

**N,N'-Diformyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Diformyl-phenylhydrazin**  $C_6H_5O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CHO) \cdot NH \cdot CHO$ . B. Man trägt allmählich, unter Kühlung, 50 g Phenylhydrazin in 150 g Ameisensäure ein, kocht dann 7 Stunden und läßt einen Tag stehen (FREUND, HORST, B. 28, 944). — Schuppen (aus absol. Alkohol + wenig Äther). F: 126°. Leicht löslich in kalter Ameisensäure, warmem verdünntem Alkohol, heißem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol; löslich in verd. Alkalien. — Zerfällt beim Destillieren in Kohlenoxyd,  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin (S. 233), Anilin und andere Produkte. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht  $\alpha$ -Formyl- $\beta$ -acetyl-phenylhydrazin (S. 244).

**N-Acetyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . B. Bei  $1/2$ -stündigem Erwärmen von 20 g  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-phenylhydrazin (S. 245) mit 200 g 10%iger Schwefelsäure auf 70—80° (WIDMAN, B. 27, 2964). Entsteht neben  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin bei allmählichem Zusetzen von 40 g 10%iger Schwefelsäure zu einem Gemisch von 5 g N,N'-Diphenyl-N-acetyl-formazan  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092), 40 g Alkohol und 15 g Zinkstaub; man entfernt das  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Äther (v. PECHMANN, RUNGE, B. 27, 1695). — Tafelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 125—126° (v. P., R.), 124—125° (W.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (v. P., R.). Isomerisiert sich nicht beim Erhitzen auf 180° (BUSCH, FREY, B. 36, 1364). Reduziert FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen (v. P., R.). Einw. von Phosgen: B., FR., B. 36, 1367 Anm.; B., B. 36, 3889 Anm.

**Benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . B. In geringer Ausbeute aus Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (SCHROEDER, B. 17, 2097). Durch 3-stdg. Kochen von 1 Tl. Benzaldehyd-phenylhydrazon mit  $1\frac{1}{2}$ —2 Tln. Essigsäureanhydrid und überschüssigem geschmolzenem Natriumacetat (SCHR.). Beim Erhitzen von 1 Tl. Benzaldehyd-phenylhydrazon mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 190—200° (MICHAELIS, F. SCHMIDT, A. 252, 304). Aus Benzaldehyd und  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (WIDMAN, B. 27, 2965). — Farblose Nadeln. F: 122° (M., SCHM.; W.). Sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Äther und Aceton (M., SCHM.). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und konzentrierter Salzsäure (SCHR.).

**3-Nitro-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (SCHROEDER, B. 17, 2097). Aus 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon in Pyridinlösung mit Acetylchlorid (WALTHER, J. pr. [2] 53, 457). — Weiße Nadelchen (aus 80%igem Alkohol). F: 170° (SCH.; W.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und heißem Benzol, etwas weniger in heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin (W.).

**4-Nitro-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) in Pyridinlösung und Acetylchlorid unter gutem Rühren und Kühlen (WALTHER, J. pr. [2] 53, 460). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—162°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol.

**Zimtaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von Zimtaldehyd-phenylhydrazon (S. 144) mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, MÜLLER, B. 41, 4233). Aus Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (AU., M.). — Weiße Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 149—150°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

**1-Acetylphenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -acetylphenylhydrazono-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -acetylphenylhydrazon**  $C_{11}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei mehrstündigem Kochen des 1-Phenylhydrazons des Propanon-(2)-als-(1) (S. 155) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 199). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 93° (J., KL.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung entstehen 2,5-Dimethyl-pyrazin (Syst. No. 3469) und Acetanilid (Bd. XII, S. 237) (GOLDSCHMIDT, POLLAK, B. 25, 1344).

**2-Phenylhydrazon-1-acetylphenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\beta$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -acetylphenylhydrazono-propan, Methylglyoxal-ms-phenylhydrazon- $\omega$ -acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{15}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B.

Aus dem 1-Acetylphenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1) (S. 236) und Phenylhydrazin (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 200). — Blaßgelbe Nadeln. F: 229°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem.

**p-Chinon-mono-acetylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C_6H_4 : O$ . *B.* 0,5 g  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin-hydrochlorid, gelöst in 25 cem Wasser und wenig Salzsäure, werden mit 0,4 g p-Chinon (Bd. VII, S. 609) in 30 cem 10%igem Alkohol versetzt (McPHERSON, *Am.* 22, 371). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 118° (McPh.). — Lagert sich beim Digerieren mit Ätzkali in siedender ätherischer Lösung in 4-Acetoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) um (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* 40, 1433). Beim Kochen mit Eisessig entsteht 4-Oxy-azobenzol (Syst. No. 2112), daneben in geringer Menge 4-Acetoxy-azobenzol (AUWERS, EISENLOHR, *A.* 369, 242).

**Benzil-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon**  $C_{28}H_{24}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

a) syn-Form,  $\alpha$ -Form, konfigurat. dem  $\alpha$ -Benzilosazon (S. 173) entsprechend. *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Benzilosazon mit Essigsäureanhydrid (BILTZ, *A.* 305, 176). — Amorph. Schmilzt meist zwischen 80° und 90°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Aceton und Ligroin, schwer in Methylalkohol und Äthylalkohol. — Läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat weder weiter acetylieren noch in die Acetylverbindung des  $\beta$ -Benzilosazons (s. u.) umlagern.

b) anti-Form,  $\beta$ -Form, konfigurat. dem  $\beta$ -Benzilosazon (S. 174) entsprechend. *B.* Neben 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (Syst. No. 3813) beim Erhitzen von  $\beta$ -Benzilosazon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, *A.* 305, 178). — Blättchen (aus Benzol und Alkohol). F: 183—185° (korr.).

**$\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-styrol-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon (?)**  $C_{36}H_{30}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (?)<sup>1)</sup>. *B.* Entsteht neben einer Verbindung  $(C_{28}H_{22}N_2)_x$  (S. 115) bei 10 Minuten langem Kochen von 20 g  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-styrol (F: 129°) (Bd. VII, S. 835) mit 14 g Phenylhydrazin und Eisessig (KLINGEMANN, *A.* 269, 116, 127). — Gelbes amorphes Pulver (aus Petroläther). Färbt sich bei ca. 105° dunkel und schmilzt unter starker Zersetzung bei 110—120°.

**1,3-Bis-acetylphenylhydrazon des Propanon-(2)-dials-(1,3),  $\beta$ -Oxo- $\alpha,\gamma$ -bis-acetylphenylhydrazono-propan**  $C_{19}H_{15}O_3N_4 = [C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH]_2CO$ . *B.* Man erhitzt eine halbe Minute lang 2 g 1,3-Bis-phenylhydrazon des Propanon-(2)-dials-(1,3) (S. 178) mit 10 g Essigsäureanhydrid und 1 g Zinkchlorid (v. PECHMANN, VANINO, *B.* 27, 220). — Citronengelbe Nadelchen (aus Methylalkohol). F: 167—168° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**3-Acetylphenylhydrazon des Pentantrions-(2,3,4),  $\beta,\delta$ -Dioxo- $\gamma$ -acetylphenylhydrazono-pentan**  $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Aufkochen von 1 Tl. des 3-Phenylhydrazons des Pentantrions (S. 179) mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{2}$  Tl. Zinkchlorid (v. PECHMANN, *B.* 25, 3195). — Farblose Blätter (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Beim Erwärmen mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure wird Acetanilid abgespalten.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -acetylphenylhydrazono- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan**  $C_{23}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen des Benzoldiazoäthers der Enolform des Acetyldibenzoylmethans  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2193) (DIMROTH, HARTMANN, *B.* 41, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* 50 [1917], 1534; D., Privatmitteilung) mit absol. Äther im Druckrohr bei 80° (D., H., *B.* 40, 4462). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol). F: 188° (D., H., *B.* 40, 4462).

**Salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Durch partielle Verseifung des Acetylsalicylaldehyd-acetylphenylhydrazons (s. u.) mit alkoh. Alkalilauge (AUWERS, *A.* 365, 315, 319). Beim Kochen des Acetylsalicylaldehyd-phenylhydrazons (S. 188) mit Eisessig (Av.). — Stabförmige Krystalle. F: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

**2-Acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon, Acetylsalicylaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 188) mit Essigsäureanhydrid (RÖSSING, *B.* 17, 3006). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 133°. Ziemlich leicht löslich in Benzol

<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist vielleicht als Acetylphenylhydrazon des 1,3,4- oder 1,3,5-Triphenyl-5-benzoyl-pyrazolins aufzufassen; vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, *G.* 44 II, 91.

und in heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Äther, leicht in heißer Salzsäure, schwer in heißer Natronlauge und noch schwerer in Ammoniak. — Nimmt direkt 1 Mol.-Gew. Brom auf.

Dibromid  $C_{17}H_{16}O_3N_2Br_2$ . *B.* Beim Eintröpfeln von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Brom in das mit Benzol übergossene Acetylsalicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 237) (RÖSSING, *B.* 17, 3007). — Orangerote Krystalle. Sehr leicht zersetzbar (R.). — Verliert an feuchter Luft Bromwasserstoff und Essigsäure (R.). Liefert beim Kochen mit Alkohol 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. u.) (R.; vgl. AUWERS, *A.* 365, 339).

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**, Benzoylsalicylaldehyd-acetylphenylhydrazon  $C_{22}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erwärmen von Benzoylsalicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 189) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (AUWERS, EISENLOHR, *A.* 369, 238). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 128°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, mäßig in Alkohol und Ligroin. — Liefert bei der Verseifung mit kalter alkoholischer Natronlauge Salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 237).

**5-Brom-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$ . *B.* Durch Verseifung von 5-Brom-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. u.) mit alkoh. Alkalilauge (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3935). Durch mehr-tägige Einw. von kaltem Essigsäureanhydrid auf 5-Brom-salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 189) (AU., *B.*). Durch 3-stdg. Kochen von 5-Brom-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 189) mit Eisessig (AU., *B.*). — Weiße Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin.

**5-Brom-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{15}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von 5-Brom-salicylaldehyd-phenylhydrazon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3934). Neben 5-Brom-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 189) beim Zutropfen von Acetylchlorid zu einer Lösung von 5-Brom-salicylaldehyd-phenylhydrazon in Pyridin (AU., *B.*). — Weiße Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 136–137°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Äther und Eisessig, mäßig leicht in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Ligroin.

**3.5-Dibrom-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen des Dibromids des Acetylsalicylaldehyd-acetylphenylhydrazons (s. o.) mit Alkohol (RÖSSING, *B.* 17, 3008; vgl. AUWERS, *A.* 365, 339). Bei der Verseifung von 3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. u.) mit kalter alkoholischer Natronlauge (AU.). Durch Erwärmen von 3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 190) mit Eisessig auf dem Wasserbade (AU.). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 188° (R.; AU.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther (AU.).

**3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{14}O_3N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (RÖSSING, *B.* 17, 3009; vgl. AUWERS, *A.* 365, 338). Durch 1–2-stdg. Erhitzen von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 190) mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat auf 120–130° (AU., *A.* 365, 315, 338). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (R.), 164–165° (AU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (R.).

**3-Nitro-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. AUWERS, BONDY, *B.* 37, 3913. — *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 3-Nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 190) mit Essigsäureanhydrid (BLITZ, GRIMM, *A.* 305, 190). — Gelbliche pleochroitische Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (BL.), 156° (AU., BÜRGER, *B.* 37, 3931).

**5-Nitro-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . *B.* Neben 5-Nitro-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 190) aus 5-Nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 190) und Acetylchlorid in Pyridin (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3930). Durch mehrstündiges Behandeln von 5-Nitro-2-acetoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon mit Eisessig auf dem Wasserbade (AU., BÜ.). Durch kurzes Kochen von 5-Nitro-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. u.) mit verdünnter alkoholischer Lauge (AU., BÜ.). Aus 5-Nitro-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 56) und  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 236) (AU., BÜ.). — Weiße Nadeln (aus Essigester). F: 165°. Löslich in Essigester, Eisessig, Toluol, ziemlich schwer löslich in Benzol, Äthylalkohol, Methylalkohol, sehr wenig löslich in Ligroin.

**5-Nitro-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. AUWERS, BONDY, *B.* 37, 3913; AU., BÜRGER, *B.* 37, 3931. — *B.* Aus 5-Nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 190) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (BLITZ, GRIMM, *A.* 305, 188). —

Weißer Krystalle (aus verd. Essigsäure oder Alkohol). F: 165—166° (B., G.), 166—167° (Au., B.). — Gibt beim kurzen Kochen mit verdünntem alkoholischem Alkali 5-Nitro-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 238) (Au., B.).

**5-Brom-3-nitro-salicylaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_4N_3Br = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot OH$ . *B.* Durch Verseifung von 5-Brom-3-nitro-2-acetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. u.) mit verdünntem alkoholischem Alkali (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3937). Durch Behandeln von 5-Brom-3-nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 190) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (Au., B.). Durch Kochen von 5-Brom-3-nitro-2-acetoxybenzaldehyd-phenylhydrazon (S. 191) mit Eisessig (Au., B.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 248°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Äther, Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig in Ligroin.

**5-Brom-3-nitro-2-acetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{14}O_5N_3Br = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 5-Brom-3-nitro-salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 190) mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3936). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig und Benzol, mäßig in Äther, Alkohol und Methylalkohol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Alkali.

**2.4.5.6-Tetrachlor-3-acetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{12}O_3N_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxybenzaldehyd-phenylhydrazon oder von 2.4.5.6-Tetrachlor-3-acetoxybenzaldehyd-phenylhydrazon (S. 191) mit Essigsäureanhydrid (BULTZ, KAMMANN, *B.* 34, 4124). — Hellbräunliche Blättchen (aus Eisessig). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Ligroin.

**2.4.6-Tribrom-3-acetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{13}O_3N_2Br_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 2 g 2.4.6-Tribrom-3-oxybenzaldehyd-phenylhydrazon (S. 191) mit 10 g Essigsäureanhydrid (B., K., *A.* 321, 36). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 107—110°.

**4-Oxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Durch Verseifen des 4-Acetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazons (s. u.) (ANSELMINO, *B.* 36, 3974). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, kaum löslich in Benzol und Ligroin. — Gibt beim Erhitzen oberhalb seines Schmelzpunktes Acetanilid.

**4-Acetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Linsenförmige Aggregate (aus Benzol-Ligroin). F: 148°; zerfällt bei der trockenen Destillation in Acetanilid und 4-Acetoxybenzonitril (Bd. X, S. 168) (ANSELMINO, *B.* 36, 3975).

**3-Nitro-4-oxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . *B.* Durch Verseifung von 3-Nitro-4-acetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. u.) mit verdünntem alkoholischem Alkali (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3933). Aus 3-Nitro-4-oxybenzaldehyd-phenylhydrazon (S. 193) und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (Au., B.). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform, mäßig löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Ligroin; leicht löslich in Alkalien. — Gibt beim kurzen Stehen mit Acetylchlorid in Pyridinlösung 3-Nitro-4-acetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. u.).

**3-Nitro-4-acetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-4-oxybenzaldehyd-phenylhydrazon (S. 193) mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, BÜRGER, *B.* 37, 3932). Bei kurzem Stehen von 3-Nitro-4-oxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. o.) in Pyridinlösung mit Acetylchlorid (Au., B.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, mäßig in Äther, Alkohol und Methylalkohol, schwer in Ligroin; unlöslich in Alkalien.

**5-Nitro-2-oxy-3-methylbenzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Durch Erwärmen von 5-Nitro-2-oxy-3-methylbenzaldehyd-phenylhydrazon (S. 195) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade oder mit Acetylchlorid am Rückflußkühler (AUWERS, BONDY, *B.* 37, 3919). Durch kurzes Erwärmen von  $\alpha$ -Acetylphenylhydrazin (S. 236) in Eisessig mit 5-Nitro-2-oxy-3-methylbenzaldehyd (Bd. VIII, S. 98) (Au., Bo.). — Weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 241—242°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge.

**5-Nitro-2-acetoxy-3-methylbenzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{18}H_{17}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 5-Nitro-2-oxy-3-methylbenzaldehyd-phenylhydrazon (S. 195) mit Essigsäureanhydrid unter



Zusatz von entwässertem Natriumacetat (AUWERS, BONDY, *B.* **37**, 3922). Durch Schütteln von 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 239) in Pyridin mit Acetylchlorid (Av., Bo.). Beim Stehen von 5-Nitro-2-acetoxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 195) mit Acetylchlorid (Av., Bo.). — Weiße Nadeln oder lichtgelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 199—200°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Äther.

**5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen von 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 195) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (Av., Bo., *B.* **37**, 3928). Aus  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 236) und 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 100) in benzolischer oder essigsaurer Lösung (Av., Bo.). — Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 188—189°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin; leicht löslich in verd. Natronlauge und in 10%iger Sodalösung.

**6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon, p-Homosalicylaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Durch Kochen von 6-Acetoxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. u.) mit alkoh. Kali (ANSELMINO, *B.* **35**, 4106). — Nadelchen (aus Ligroin). F: 126°. Die alkoholisch-alkalische Lösung zeigt starke Fluorescenz.

**6-Acetoxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{18}H_{19}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 196) mit Essigsäureanhydrid (AN., *B.* **35**, 4106). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol). F: 149°.

**6-Benzoyloxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{23}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 6-Benzoyloxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 196) mit Essigsäureanhydrid (AN., *B.* **35**, 4107). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. — Beim Verseifen entsteht 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (s. o.).

**5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Durch Erwärmen von 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 196) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (AUWERS, BONDY, *B.* **37**, 3924). Aus 5-Nitro-6-acetoxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 196) durch Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbade oder mit Chinolin auf 115—120° oder durch Kochen mit Pyridin (Av., Bo.). Aus  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 236) und 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 101) in essigsaurer oder benzolischer Lösung (Av., Bo.). — Gelbe Krystalle (aus Xylol oder Eisessig). F: 252—253°. Leicht löslich in verd. Natronlauge.

**6-Oxy-3-methyl-acetophenon-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Durch Kochen von 6-Acetoxy-3-methyl-acetophenon-phenylhydrazon (S. 196) mit Eisessig (AUWERS, *A.* **365**, 344). Aus  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 236) und 6-Oxy-3-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 111) (Av.). — Strohgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 105°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

**6-Acetoxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{21}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3[C(CH_3)_3] \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim kurzen Kochen von 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 197) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **16**, 637). — Weiße Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 128°.

**4-Acetoxy-o-chinon-phenylhydrazon-(2)-acetylphenylhydrazon-(1)**  $C_{22}H_{20}O_3N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Kochen von 2,4-Diacetoxy-azobenzol (Syst. No. 2126) in Eisessig mit Phenylhydrazin (ORDORFF, THEBAUD, *Am.* **26**, 162). — Dunkelrote Krystalle. F: 163°. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge 4-Oxy-o-chinon-bis-phenylhydrazon (S. 203).

**2,2'-Diacetoxy-benzil-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon**  $C_{32}H_{28}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , Konfigurativ dem  $\beta$ -Salicilosazon (S. 212) entsprechend (BILTZ, AMME, *A.* **321**, 11). — *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von  $\alpha$ -Salicilosazon (S. 212) mit Essigsäureanhydrid (BILTZ, *A.* **305**, 184). — Hellgelbe Flocken. — Gibt bei der Verseifung  $\beta$ -Salicilosazon (S. 212) (B., A.).

**2,2'-Diacetoxy-benzil-bis-acetylphenylhydrazon**  $C_{34}H_{30}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ .

a) syn-Form,  $\alpha$ -Form, konfigurativ dem  $\alpha$ -Salicilosazon (S. 212) entsprechend. *B.* Entsteht in geringer Menge neben der  $\beta$ -Form (S. 241) durch 6-stdg. Kochen von 3 g  $\alpha$ -Salicilosazon (S. 212) mit 20 g Essigsäureanhydrid und 3 g Kaliumacetat (BILTZ, WEISS, *B.* **35**, 3523). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194—195°.

b) anti-Form,  $\beta$ -Form, konfigurativ dem  $\beta$ -Salicilosazon (S. 212) entsprechend. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von  $\beta$ -Salicilosazon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, A. 305, 185). Neben wenig  $\alpha$ -Form, beim Kochen von  $\alpha$ -Salicilosazon (S. 212) mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (B., WEISS, B. 35, 3523; vgl. B., A. 305, 186). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). Krystallographisches: STOLLEY, A. 305, 185. F: 244° (korr.) (Zers.) (B.). Löslich in viel Essigester (B.).

**3.3'-Dibrom-4.4'-diacetoxy-benzil-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon**  $C_{32}H_{26}O_5N_4Br_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 3.3'-Dibrom-4.4'-dioxy-benzil-bis-phenylhydrazon (S. 213) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, AMME, A. 321, 23). — Weiße Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 164°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

**3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-diacetoxy-benzil-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon**  $C_{32}H_{24}O_5N_4Br_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , konfigurativ dem  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil]-osazon (S. 213) entsprechend. *B.* Durch Kochen von  $\alpha$ -[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil]-osazon (S. 213) mit Essigsäureanhydrid (BILTZ, AMME, A. 321, 10). Durch Kochen von  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil]-osazon mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (B., A.). — Weiße Prismen (aus Essigsäureanhydrid). F: 275°. Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe, die beim Erwärmen braun wird. — Liefert bei der Verseifung  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil]-osazon.

**3.5.3'.5' - Tetrabrom - 4.4' - diacetoxy - benzil - bis - acetylphenylhydrazon**  $C_{32}H_{26}O_6N_4Br_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ , konfigurativ dem  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil]-osazon (S. 213) entsprechend. *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil]-osazon (S. 213) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B., A., A. 321, 10). — Gelblichweiße Blättchen (aus Essigsäureanhydrid). F: 161—162°. Löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser. — Liefert bei der Verseifung  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil]-osazon.

**3.5.3'.5' - Tetraiod - 4.4' - diacetoxy - benzil - phenylhydrazon - acetylphenylhydrazon**  $C_{32}H_{24}O_5N_4I_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_2I_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_2I_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , konfigurativ dem  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetraiod-4.4'-dioxy-benzil]-osazon (S. 214) entsprechend. *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetraiod-4.4'-dioxy-benzil]-osazon mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (B., A., A. 321, 19). — Weiße Blättchen (aus Essigsäureanhydrid). F: 270°. Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Braun übergeht.

**3.5.3'.5' - Tetraiod - 4.4' - diacetoxy - benzil - bis - acetylphenylhydrazon**  $C_{34}H_{26}O_6N_4I_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_2I_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_2I_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ , konfigurativ dem  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetraiod-4.4'-dioxy-benzil]-osazon (S. 214) entsprechend. *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -[3.5.3'.5'-Tetraiod-4.4'-dioxy-benzil]-osazon (S. 214) mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (B., A., A. 321, 20). — Schwach gelbliche Blättchen. F: 200°. Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Wasser. — Liefert bei der Verseifung  $\beta$ -[3.5.3'.5'-Tetraiod-4.4'-dioxy-benzil]-osazon.

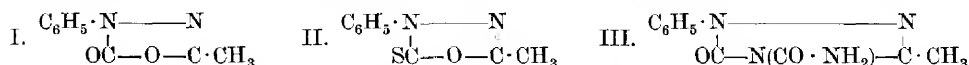
**3.3' - Dinitro - 4.4' - diacetoxy - benzil - phenylhydrazon - acetylphenylhydrazon**  $C_{32}H_{26}O_6N_6 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C[C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3] \cdot C[C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3] : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen des 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-benzil-osazons vom Schmelzpunkt 130° (S. 214) mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (B., A., A. 321, 31). — Gelblichbräunliche Krystalle (aus Eisessig). F: 248° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge das Osazon vom Schmelzpunkt 130°.

**3.3'-Dinitro-4.4'-diacetoxy-benzil-bis-acetylphenylhydrazon**  $C_{34}H_{28}O_{10}N_6 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C[C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3] \cdot C[C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3] : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen des 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-benzil-osazons vom Schmelzpunkt 211° (S. 214) mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (B., A., A. 321, 30). — Gelbbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 239° (Zers.). Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Liefert bei kalter Verseifung mit alkoh. Kalilauge das Osazon vom Schmelzpunkt 130°.

**N'-Acetyl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und überschüssigem Eisessig bei mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (DE VRIES, B. 27, 1522; LEIGHTON, Am. 20, 677) oder bei mehrstündigem Kochen (E. FISCHER, A. 190, 130). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit verd.

Essigsäure (ANDERLINI, *B.* 24, 1993 Anm.; MILRATH, *M.* 29, 341). In geringer Menge aus äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Essigsäureäthylester im Einschlußrohr bei 170° (BAIDAKOWSKI, SLEPAK, *Ж.* 35, 71). Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (E. Fl., *A.* 190, 129). Aus Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* 42, 3482). Aus Natriumphenylhydrazin (S. 107) und Essigsäureanhydrid in Äther (A. MICHAELIS, F. SCHMIDT, *A.* 252, 301). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylhydrazin und Acetamid auf 150° bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (JUST, *B.* 19, 1202). Durch Mischen von Phenylhydrazin mit Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) (PAWLEWSKI, *B.* 31, 662). Aus Acetylcyanid (Bd. III, S. 620) und Phenylhydrazin in Äther (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2999 Anm.). Aus N-Nitrosoacetanilid (Bd. XII, S. 581) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* 42, 4875). Aus äquimolekularen Mengen Acetonphenylhydrazon (S. 129) und Essigsäureanhydrid in Aceton (A. MICHAELIS, F. SCHMIDT, *A.* 252, 307). Aus  $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-phenylhydrazin (S. 245) durch Spaltung mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (BAMBERGER, *B.* 31, 2630). Beim Kochen von  $\alpha$ -Formyl- $\beta$ -acetyl-phenylhydrazin (S. 244) mit Natriumcarbonatlösung (FREUND, HORST, *B.* 28, 945).

Sechsseitige Prismen. F: 128,5° (E. Fl.), 129° (BAM.). Destilliert größtenteils unzersetzt (E. Fl.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (E. Fl.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung (E. Fl.). Wird in Chloroformlösung von Quecksilberoxyd zu einer roten öligen, nicht näher beschriebenen Verbindung [Phenylacetyl-diimid (?)  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot CH_3$  (?) oxydiert (E. Fl.). Beim Kochen mit Kupferacetat (TAFEL, *B.* 25, 414) oder mit Kupfersulfat und Ammoniak (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1076, 1077) entsteht N'-Acetyl-N,N-diphenyl-hydrazin (S. 244). FREER (*Am.* 21, 41) erhielt beim Bromieren des  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazins in Äther unter starker Kühlung  $\beta$ -Acetyl-4-brom-phenylhydrazin (Syst. No. 2068). Löst man 1 Gew.-Th.  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin in 10 Gew.-Thn. rauchender Salzsäure und fügt unter starker Abkühlung 2 Gew.-Tle. Brom hinzu, so entsteht  $\beta$ -Acetyl-2,4-dibrom-phenylhydrazin (Syst. No. 2068) (L. MICHAELIS, *B.* 26, 2192).  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin liefert mit salpetriger Säure  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -acetyl-phenylhydrazin (WOHL, SCHIFF, *B.* 35, 1902; vgl. E. Fl.). Wird beim Kochen mit konz. Säuren in Essigsäure und Phenylhydrazin gespalten (E. Fl.). Ist gegen Natriumhydrosulfid in absolut-alkoholischer Lösung bei 220° noch beständig (AUGER, BILLY, *C. r.* 136, 557). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin mit frisch ausgeglühtem Kalk auf 200–220° (Badtemperatur) entstehen Oxindol (Syst. No. 3183), Anilin und Ammoniak (BRUNNER, *M.* 18, 531). Einwirkung von Formaldehyd + Salzsäure: GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* 26, 606.  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin gibt beim Erhitzen mit Malonsäure bzw. Dimethylmalonsäure und Phosphor-trichlorid 1-Phenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin (Syst. No. 3587) bzw. 1-Phenyl-3,5-dioxo-4,4-dimethyl-pyrazolidin (Syst. No. 3587) (A. MICHAELIS, SCHENK, *B.* 40, 3569). Aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) entsteht Bernsteinsäure-bis-[ $\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid] (S. 272) (FREUND, WISCHEWANSKY, *B.* 26, 2496).  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin reagiert mit Phosgen (Bd. III, S. 13) unter Bildung von 4-Phenyl-2-methyl-1,3,4-oxdiazolon-(5) (Formel I) (Syst. No. 4544) (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1244, 2459; FREUND, KUH, *B.* 23, 2822, 2835), mit Thiophosgen (Bd. III, S. 134) unter Bildung von 4-Phenyl-2-methyl-1,3,4-oxdiazolthion-(5) (Formel II) (Syst. No. 4544) (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2468; FREUND, KUH, *B.* 23, 2837). Aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und überschüssigem Carbamidsäurechlorid



(Bd. III, S. 31) entsteht 1-Phenyl-3-methyl-1,2,4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid (Formel III) (Syst. No. 3872) (RUPE, LABHARDT, *B.* 33, 237).  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin kondensiert sich mit Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 469) und Phosphor-trichlorid bzw. Phosphoroxychlorid zu einem Reaktionsprodukt, das, erst mit Wasser und dann mit Natronlauge behandelt, das Natriumsalz der 1-Phenyl-pyrazolon-(3)-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3696) gibt (A. MICHAELIS, REMY, *B.* 40, 1020). Durch Behandlung von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) in Gegenwart von Phosphor-trichlorid läßt sich 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3561) erhalten (MAYER, *B.* 36, 717; A. MICHAELIS, *A.* 338, 269; A. MI., MAY., *A.* 338, 274). Arbeitet man bei Gegenwart von Toluol, so entstehen 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561),  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-phenylhydrazin (S. 245) und die Verbindung  $C_{18}H_{18}ON_4$  (S. 246) (STOLZ, *J. pr.* [2] 55, 150, 164). Behandelt man  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin mit Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) und Phosphor-trichlorid, so läßt sich 1-Phenyl-4,5-dimethyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3563) erhalten (A. MI., DREWS, *A.* 350, 321).  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin gibt bei längerem Erhitzen mit Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) in Benzol 4-Äthyl-2-phenyl-1-acetyl-semicarbazid (S. 285) (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1378; BUSCH, Privatmitteilung). Trocknes Phenylisocyanid-dichlorid  $C_6H_5 \cdot N:CCl_2$  (Bd. XII, S. 447) in Chloroform erzeugt 4-Phenyl-2-methyl-

1.3.4-oxdiazolon-(5)-anil  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 4544) (FREUND, KÖNIG, *B.* 26, 2871); bei Gegenwart von Wasser entsteht 2.4-Diphenyl-1-acetyl-semicarbazid (S. 285) (FREUND, KÖ., *B.* 26, 2872). Letztere Verbindung entsteht auch aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) ohne Lösungsmittel (VAHLE, *B.* 27, 1515) oder in Benzol (BÜSCH, FREY, *B.* 36, 1365). Analog entsteht aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und Phenylsenföf (Bd. XII, S. 453) 2.4-Diphenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid (S. 285) (V.).

$\text{N}$ -[ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -benzamino-äthyl]- $\text{N}'$ -phenyl-hydrazin (?),  $\beta$ -[ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -benzamino-äthyl]-phenylhydrazin (?)  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (?). Zur Konstitution vgl. BÜHLMANN, Dissertation [München 1902], S. 100; EINHORN, Privatmitteilung. — *B.* Aus Benzamid, Phenylhydrazin und verd. Essigsäure auf dem Wasserbade (BÜHLMANN, EINHORN, *B.* 34, 3792). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 105°. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Essigsäure, Phenylhydrazin und Benzoesäure.

$\beta$ -[ $\alpha$ -Imino-äthyl]-phenylhydrazin bezw. [ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-phenylhydrazin  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{CH}_3$  bezw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ ,  $\omega$ -Phenyl-acetamidrazon<sup>1)</sup>. *B.* Aus Acetiminooäthyläther (Bd. II, S. 182) und Phenylhydrazin in Äther (VOSWINCKEL, *B.* 35, 3272). Bei mehrwöchigem Stehen von salzsaurem Acetiminooäthyläther mit Phenylhydrazin in absol. Alkohol (PINNER, *B.* 17, 2003). Man gibt zu einer Lösung von 18 g  $\beta$ -[ $\alpha$ -Oximinoo-äthyl]-phenylhydrazin (s. u.) in 250 ccm Wasser und 60 g 25%iger Salzsäure eine konzentrierte wäßrige Lösung von 19 g Zinnchlorür, kocht einige Minuten und macht unter Kühlung alkalisch (V., *B.* 32, 2488; 35, 3272; vgl. BAMBERGER, *B.* 35, 1899). Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von  $\beta$ -[ $\alpha$ -Oximinoo-äthyl]-phenylhydrazin mit verd. Alkohol, neben Benzolazoacetaldoxim  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 2092) (V., *B.* 35, 3274). Aus Benzolazoacetaldoximmethylläther  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$  durch Behandlung mit salzsaurem alkoholischer Zinnchlorürlösung (V., *B.* 33, 2796). — Leicht zersetzliches Öl (V., *B.* 32, 2488). Wird von Hydroxylamin in Benzolazoacetaldoxim umgewandelt (V., *B.* 35, 3273). —  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (P., *B.* 17, 2003). Nadeln (aus heißem Alkohol + Petroläther) die, rasch erhitzt, bei 140° im Krystallwasser schmelzen, dann wieder erstarren und bei 205° von neuem schmelzen (V., *B.* 35, 3273). —  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3 + \text{HCl} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (aus kaltem Alkohol beim Verdunsten der Lösung) (P.). — Oxalat  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystallpulver (aus Alkohol). F: 200°; ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (V., *B.* 33, 2796).

$\beta$ -[ $\alpha$ -Methylimino-äthyl]-phenylhydrazin bezw. [ $\alpha$ -Methylamino-äthyliden]-phenylhydrazin  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$  bezw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch Einw. von Zinnchlorür auf Benzolazo-[ $\text{N}$ -methyl-isoacetaldoxim]  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$  bezw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(:\text{O}) \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 4393) in Alkohol (VOSWINCKEL, *B.* 32, 2490, 2770; vgl. *B.* 35, 3272). — Öl, das sich leicht zersetzt. —  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3 + \text{HCl}$ . Nadelchen (aus Alkohol). F: 281°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aceton.

$\beta$ -[ $\alpha$ -Oximinoo-äthyl]-phenylhydrazin, Acethydroximsäure-phenylhydrazid bezw. [ $\alpha$ -Hydroxylamino-äthyliden]-phenylhydrazin, Acethydroxamsäure-phenylhydrazon  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  bezw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Acethydroximsäurechlorid (Bd. II, S. 188) und Phenylhydrazin (WIELAND, *B.* 40, 1679). Aus [ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-phenylhydrazin (S. 245) und Schwefelammonium in alkoh. Suspension bei gewöhnlicher Temperatur (BAMBERGER, FREI, *B.* 35, 1088). Aus Benzolazoacetaldoxim  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 2092) bei der Einw. von alkoh. Schwefelammonium oder beim Kochen mit Zinkstaub und Salmiaklösung oder mit der berechneten Menge Zinnchlorür (B., *B.* 35, 58; B., GROB, *B.* 35, 72; vgl. VOSWINCKEL, *B.* 32, 2486; B., *B.* 35, 757; V., *B.* 35, 3271). — Farblose Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 128° (B., G.; vgl. B., *B.* 35, 757). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform (B., G.). Löslich in verd. Mineralsäuren (B., G.) und Ätzalkalien (W.); unlöslich in Soda (B., G.; W.). — Geht durch Oxydation wieder in Benzolazoacetaldoxim über (B., G.). Durch Reduktion entsteht  $\omega$ -Phenyl-acetamidrazon (s. o.) (V., *B.* 32, 2488). Liefert beim Kochen mit verd. Alkohol Benzolazoacetaldoxim und  $\omega$ -Phenyl-acetamidrazon (V., *B.* 35, 3274). —  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3 + \text{HCl}$ . Prismen (aus absol. Alkohol + konz. Salzsäure). F: 174° (V., *B.* 32, 2486).

$\text{N}'$ -Chloracetyl- $\text{N}$ -phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Chloracetyl-phenylhydrazin  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Chloracetylchlorid und Phenylhydrazin in Äther (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1080). — Krystalle (aus Äther). F: 115°.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.



**N $\beta$ .N $\beta'$ -Diphenyl-N $\alpha$ .N $\beta'$ - oder -N $\beta$ .N $\beta'$ -diacetyl-formhydrazidin** <sup>1)</sup>  $C_{17}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus N.N'-Diphenyl-formazan (Syst. No. 2092) beim Kochen mit 3–4 Tln. Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{2}$  Tl. Zinkstaub (v. PECHMANN, B. 25, 3188). Aus N.N'-Diphenyl-N-acetyl-formazan auf gleiche Weise (v. P.). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 197°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

[ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-phenylhydrazin  $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[ $\alpha$ -Imino-äthyl]-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH : C(:NH) \cdot CH_3$ , S. 243.

[ $\alpha$ -Hydroxylamino-äthyliden]-phenylhydrazin, Acethydroxamsäure-phenylhydrazon  $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot OH) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-äthyl]-phenylhydrazin, Acethydroximsäure-phenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH : C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ , S. 243.

[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-phenylhydrazin, „Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon“ (Benzolazo-nitroäthan)  $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Man löst 1 Mol.-Gew. Anilin in 2 Mol.-Gew. verd. Salpetersäure, fügt eine verd. Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrit zu und gießt zu dieser Benzoldiazoniumnitratlösung die frisch bereitete Lösung von Nitroäthan (Bd. I, S. 99) in der äquimolekularen Menge verd. Kalilauge (V. MEYER, AMBÜHL, B. 8, 751, 1073; V. MEYER, B. 9, 385). — Darst. Man gibt eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in eiskalter Natronlauge (5,2 g Natriumhydroxyd, 30 g Wasser) zu einer eiskalten Diazobenzollösung, dargestellt aus 12 g Anilin, 30 g konz. Salzsäure, 9,4 g Natriumnitrit, 44,4 g krystallisiertem Natriumacetat, 2 l Wasser (BAMBERGER, B. 31, 2629). — Orangefarbene oder goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 141–142° (B. 27, 156; 31, 2629). Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol (V. M., A., B. 8, 751). — Löslich in Alkalien mit blutroter Farbe; aus der alkalischen Lösung durch Säuren fällbar (V. M., A., B. 8, 751). Bleibt beim Kochen mit Wasser oder Kalilauge unverändert (V. M., A., B. 8, 752). Liefert durch Einw. von alkoholischem Schwefelammonium Acethydroximsäure-phenylhydrazid (S. 243) (B., FREI, B. 35, 1088). Zerfällt beim Erhitzen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung in  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und Natriumnitrit (B., B. 31, 2630). Ätherische Diazomethanlösung erzeugt Benzolazo-isonitroäthanmethyläther  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(CH_3) : NO \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) (B., B. 35, 54; B., GROB, B. 35, 67). —  $Na_2C_8H_7O_2N_3 + 7 H_2O$ . Darst. Aus [ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-phenylhydrazin und alkoh. Natron (V. M., A., B. 8, 1075). Orangefarbene Blättchen. —  $K_2C_8H_7O_2N_3 + 4 H_2O$  (V. M., A., B. 8, 1074). Rotgelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Kalilauge (V. M., A., B. 8, 751). —  $ZnC_8H_7O_2N_3 + 3 H_2O$ . Gelber Niederschlag (V. M., A., B. 8, 1075). —  $PbC_8H_7O_2N_3 + PbO + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Ziegelroter Niederschlag (V. M., A., B. 8, 1075).

Benzolazo-isonitroäthanmethyläther  $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(CH_3) : NO \cdot O \cdot CH_3$  s. Syst. No. 2092.

**N $\beta$ .N $\beta'$ -Diphenyl-acethydrazidin** <sup>1)</sup>  $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus salzsaurem Acetiminoäthyläther (Bd. II, S. 182) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol (VOSWINCKEL, B. 36, 2483). Durch Reduktion von N.N'-Diphenyl-C-methylformazan  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) mit Schwefelammonium (V.). — Nur als Hydrochlorid isoliert; die daraus durch Alkalien abgeschiedene freie Base oxydiert sich alsbald zu N.N'-Diphenyl-C-methylformazan. —  $C_{14}H_{16}N_4 + HCl$ . Blättchen (aus lauwarmem 40%igem Alkohol + konz. Salzsäure). Schmilzt nach vorhergehender Bräunung bei 142°.

**N.N'-Diacetyl-N-phenylhydrazin,  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Natriumphenylhydrazin und Acetylchlorid in Äther (A. MICHAELIS, F. SCHMIDT, A. 252, 302). Entsteht leichter bei einige Minuten langem Erwärmen von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (A. M., F. SCH., A. 252, 303). Durch kurzes Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Acetonphenylhydrazon (S. 129) und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im Wasserbad (A. M., F. SCH., A. 252, 307). Bei der Kondensation von Acetessigester mit  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin in Toluol bei Gegenwart von Phosphortrichlorid, neben anderen Produkten (STOLZ, J. pr. [2] 55, 164). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 107–108° (A. M., F. SCH.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther (A. M., F. SCH.). — Reduziert FETTLINGSche Lösung in der Hitze (A. M., F. SCH.). Wird von Quecksilberoxyd nicht verändert (A. M., F. SCH.). Ist gegen Natriumhydrosulfid in absolut-alkoholischer Lösung bei 220° noch beständig (AUGER, BILLY, C. r. 136, 557). Beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure tritt totale Verseifung ein (WIDMAN, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. [3] 16); beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure auf 70–80° entstehen jedoch  $\beta$ - und  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (W., B. 27, 2964).

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -hydrazidin vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

Verbindung  $C_{18}H_{18}ON_4$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid auf  $170^\circ$  (FRIEDEL, COMBES, *Bl.* [3] 11, 115; STOLZ, *J. pr.* [2] 55, 165). Aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und Acetessigester in Toluol in Gegenwart von Phosphor-trichlorid, neben anderen Produkten (STOLZ, *J. pr.* [2] 55, 165). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $192^\circ$  (St.),  $190$ – $191^\circ$  (F., C.). Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge (St.). Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge oder beim Destillieren mit Zinkstaub entsteht eine bei  $143,5^\circ$  schmelzende Verbindung (F., C.).

*N'*-Acetyl-*N*-chloracetyl-*N*-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -chloracetyl-phenyl-hydrazin  $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2Cl) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Acetyl-phenyl-hydrazin, vermisch mit Benzol, und Chloracetylchlorid in der Wärme (WIDMAN, *B.* 26, 947; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16). — Prismen (aus Alkohol). F:  $132^\circ$ . Sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. — Liefert bei Einw. von Anilin  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[*N*-phenyl-glycyl]-phenylhydrazin (Syst. No. 2065) (W.; RUPE, HEBERLEIN, RÖSLER, *A.* 301, 81). Einw. von Phenylhydrazin: RU., H., RÖ.

*N,N'*-Diacetyl-*N*-methyl-*N'*-phenyl-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Diacetyl- $\beta$ -methyl-phenyl-hydrazin  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -methyl-phenylhydrazin (S. 244) durch Eisessig oder Essigsäureanhydrid (EBERT, REUTER, *Ch. Z.* 25, 44). — Weiße Krystalle (aus Äther). F:  $76$ – $77^\circ$ .

*N,N'*-Diacetyl-*N,N'*-diphenyl-hydrazin, *N,N'*-Diacetyl-hydrazobenzol  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Hydrazobenzol (S. 123) und Essigsäureanhydrid bei mehrstündigem Kochen (H. SCHMIDT, G. SCHULTZ, *A.* 207, 327). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (Fock, *A.* 207, 327). F:  $105^\circ$ ; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig (H. SCHM., G. SCHU.). — Liefert bei der Nitrierung *N,N'*-Diacetyl-4,4'-dinitro-hydrazobenzol (Syst. No. 2068) neben wenig 4,4'-Dinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) (FREUNDLER, BÉRANGER, *C. r.* 134, 1219). — Wird von verd. Salzsäure auch beim Kochen kaum angegriffen; mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht Benzidin (H. SCHM., G. SCHU.).

*N'*-Propionyl-*N*-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Propionyl-phenylhydrazin  $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und überschüssiger Propionsäure bei gewöhnlicher Temperatur (LEIGHTON, *Am.* 20, 677). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Propionamid (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2461). Aus [ $\alpha$ -Nitro-propy-liden]-phenylhydrazin (s. u.) durch Spaltung mit Natronlauge (BAMBERGER, *B.* 31, 2632). — Blätter (aus Chloroform). F:  $157$ – $158^\circ$  (F., G.; L.),  $160$ – $160,5^\circ$  (korr.) (BA.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalk auf  $190$ – $200^\circ$  3-Methyl-oxindol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst. No. 3183) (BRUNNER, *M.* 18, 533).

$\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-propyl]-phenylhydrazin, Propionhydroximsäure-phenylhydrazid bzw. [ $\alpha$ -Hydroxylamino-propy-liden]-phenylhydrazin, Propionhydroxamsäure-phenylhydrazon  $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot OH) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Nitro-propy-liden]-phenylhydrazin (s. u.) und alkoh. Schwefelammo-nium (BAMBERGER, FREI, *B.* 35, 1092). — Weiße Nadeln. F:  $87,5$ – $88^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol. Zersetzt sich im Vakuum unter Braunfärbung.

*N'*-Propionyl-*N*-methyl-*N*-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Propionyl- $\alpha$ -methyl-phenyl-hydrazin  $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 15 g  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit 10 g Propionsäure bis auf  $140^\circ$  (BRUNNER, *M.* 17, 484). — Tafeln. F:  $86^\circ$  bis  $87^\circ$ . — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk auf  $250$ – $280^\circ$  in  $NH_3$  und 1,3-Dimethyl-oxindol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst. No. 3183).

*N,N'*-Propionyl-*N,N'*-diphenyl-hydrazin  $C_{15}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Propionyl-phenylhydrazin beim Erhitzen mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1077). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $178^\circ$ .

*N*-[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-*N,N'*-diphenyl-hydrazin, *N*-[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-hydrazo-benzol  $C_{15}H_{15}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . *B.* Aus Hydrazobenzol (S. 123) und  $\alpha$ -Brom-propionylbromid beim Kochen in Äther (BISCHOFF, *B.* 31, 3243). — Nadelchen (aus Benzol und Alkohol). F:  $137^\circ$ . Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

[ $\alpha$ -Nitro-propy-liden]-phenylhydrazin, „Nitropropionaldehyd-phenylhydrazon“ ( $\alpha$ -Benzolazo- $\alpha$ -nitro-propan)  $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des  $\alpha$ -Nitro-propans (Bd. I, S. 115) und Benzoldiazoniumnitrat (V. MEYER, *B.* 9, 386). Aus dem Natriumsalz des  $\alpha$ -Nitro-propans und Benzoldiazoniumacetat in wäßr. Lösung unter Kühlung (BAMBERGER, *B.* 31, 2631). — Dunkelorangefarbene Nadeln. F:  $98,5^\circ$  bis  $99,5^\circ$  (B.),  $98$ – $99^\circ$ ; löslich in Alkalien mit intensiv roter Farbe (V. M.). Löslich in konz.

Schwefelsäure mit brandroter Farbe, die sehr bald violett und dann schmutzig wird (B.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge in Natriumnitrit und  $\beta$ -Propionyl-phenylhydrazin (S. 246) (B.).

**Benzaldehyd-butyrylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzalphenylhydrazin und Buttersäureanhydrid in Gegenwart von trockenem Äther im Druckrohr bei 270—275° (MICHAELIS, SCHMIDT, A. 252, 310). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht.

**N'-Butyryl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Butyryl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Natriumphenylhydrazin und Butyrylchlorid (MICHAELIS, SCHMIDT, A. 252, 308). Aus Phenylhydrazin und Butyrylchlorid (VAHLE, B. 27, 1517) oder Buttersäureanhydrid (AUTENRIETH, B. 34, 178; RUPE, METZ, B. 36, 1098) oder Essigsäurebuttersäure-anhydrid (AU.). — Blättchen oder Schuppen (aus Wasser). F: 103° (AU.), 103° bis 104° (V.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Wasser, sehr schwer in Ligroin (MR., SCH.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte (MR., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Kalk auf 190—200° 3-Äthyl-oxindol  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$  (Syst. No. 3183) (BRUNNER, M. 18, 539). Liefert beim Kochen mit Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) in Benzol 1-Phenyl-3-propyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid  $C_6H_5 \cdot N \text{---} \text{---} N$  (Syst. No. 3872) (R., ME.).

$OC-N(CO \cdot NH_2)-C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (Syst. No. 3872) (R., ME.).

**N-[ $\alpha$ -Brom-butyryl]-N,N'-diphenylhydrazin, N-[ $\alpha$ -Brom-butyryl]-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{17}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Hydrazobenzol (S. 123) und  $\alpha$ -Brom-butyrylbromid beim Kochen in Äther (BISCHOFF, B. 31, 3243). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**N-Isobutyryl-N-phenylhydrazin,  $\alpha$ -Isobutyryl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH_2$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -isobutyryl-phenylhydrazin (dargestellt aus 10 g  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und 7,1 g Isobutyrylchlorid) mit einem Gemisch aus 30 ccm verd. Schwefelsäure, 30 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol (WIDMAN, B. 27, 1963). — Farblose Tafeln oder Nadeln (aus Petroläther). F: 46—48°. Äußerst leicht löslich in Alkohol, mäßig löslich in Petroläther.

**N'-Isobutyryl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Isobutyryl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Phenylhydrazin und Isobuttersäure bei längerem Stehen (LEIGHTON, Am. 20, 678) oder beim Erhitzen (BÖLSING, TAFEL, B. 25, 1552; BRUNNER, M. 18, 97). Aus Phenylhydrazin und Isobutyrylchlorid in Äther oder beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit Isobuttersäureanhydrid (WIDMAN, B. 27, 1967; Öf. Sv. 1895, 12). Bei 10—12-tägigem Stehen von  $\alpha$ -Dinitro- $\alpha$ -isobutyryl-äthan (Bd. I, S. 691) in wasserfreier Essigsäure mit der äquimolekularen Menge von Phenylhydrazin (PONZIO, G. 35 II, 395). — Rechtwinklige Täfelchen (aus heißem Alkohol); Blättchen (aus Wasser). F: 140° (Bö., T.; W.; P.), 142—143° (L.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol und in Essigsäure (Bö., T.). — Beim Erhitzen mit Kalk auf 200° entsteht 3.3-Dimethyl-oxindol  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$  (Syst. No. 3183) neben Ammoniak, Anilin und Isobuttersäure (BR.).

**N'-Isobutyryl-N-methyl-N-phenylhydrazin,  $\beta$ -Isobutyryl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin**  $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . F: 105° (BRUNNER, M. 17, 481). Wird von alkoh. Kali bei 150° unter Druck kaum verändert. Zerfällt bei 4-stdg. Erhitzen mit Kalk auf 230—260° in Ammoniak und 1.3.3-Trimethyl-oxindol  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > CO$  (Syst. No. 3183).

**N'-Isobutyryl-N,N'-diphenylhydrazin**  $C_{16}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Isobutyryl-phenylhydrazin mit Alkohol und Kupferacetat (BÖLSING, TAFEL, B. 25, 1552). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172°. Siedet fast unzersetzt.

**[ $\alpha$ -Nitro-isobutyliden]-phenylhydrazin ( $\alpha$ -Benzolazo- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -methyl-propan)**  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus dem Kaliumsalz des  $\alpha$ -Nitro-isobutans (Bd. I, S. 129) und Benzoldiazoniumnitrat (ZÜBLIN, B. 10, 2088). — Gelbes Öl. Löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe.

**N,N'-Diisobutyryl-N-phenylhydrazin,  $\alpha\beta$ -Diisobutyryl-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Phenylhydrazin und Isobutyrylchlorid in Äther (WIDMAN, B. 27, 1967). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 158°.



**N'-Isovaleryl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Isovaleryl-phenylhydrazin**  $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei 2½-stdg. Erhitzen von Phenylhydrazin mit Isovaleriansäure auf 125—135° (SCHWARZ, *M.* 24, 568). Beim Erhitzen des Phenylhydrazinsalzes der Isovaleriansäure (S. 109) auf 95—100° (AUTENRIETH, *B.* 34, 174). In geringer Menge aus äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Isovaleriansäureester im Einschlußbrohre bei 210—220° (BAIDAKOWSKI, SLEPAK, *Ж.* 35, 71). Aus Phenylhydrazin und Isovaleriansäureanhydrid (Av., *B.* 34, 180). Aus Phenylhydrazin und Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid (Av., *B.* 20, 3190). Aus [ $\alpha$ -Nitro-isoamyliden]-phenylhydrazin (s. u.) beim Erwärmen mit Natronlauge (BAMBERGER, *B.* 31, 2635). Aus  $\alpha,\alpha$ -Dinitro- $\alpha$ -isovaleryl-äthan (Bd. I, S. 701) und Phenylhydrazin (PONZIO, *G.* 35 II, 395). — Blättchen (aus heißem Petroläther oder 30%igem Alkohol). F: 110—111° (Av., *B.* 34, 174, 179), 112—112,5° (korr.) (Bam.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr schwer in kaltem Petroläther (Av., *B.* 20, 3190). — Liefert bei der Destillation mit Kalk 3-Isopropyl-oxindol  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH[CH(CH}_3)_2] \\ \text{NH} \end{array} \cdot CO$  (Syst. No. 3183) (Sch.).

**$\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-isoamyl]-phenylhydrazin, Isovalerhydroximsäure-phenylhydrazid** bzw. [ $\alpha$ -Hydroxylamino-isoamyliden]-phenylhydrazin, Isovalerhydroxamsäure-phenylhydrazon  $C_{11}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Nitro-isoamyliden]-phenylhydrazin (s. u.) und alkoh. Schwefelammonium (BAMBERGER, FREI, *B.* 35, 1093). — Weiße Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 100,5—101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwer in Petroläther.

**N'-Isovaleryl-N-methyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Isovaleryl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin**  $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit Isovaleriansäure auf 140° (SCHWARZ, *M.* 24, 576). — Blättchen (aus heißem verdünntem Alkohol). F: 61°. — Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-Methyl-3-isopropyl-oxindol  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH[CH(CH}_3)_2] \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{array} \cdot CO$  (Syst. No. 3183).

**N-[ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-N,N'-diphenyl-hydrazin, N-[ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-hydrazobenzol**  $C_{17}H_{19}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Hydrazobenzol und  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid beim Kochen in Äther (BISCHOFF, *B.* 31, 3243). — Tafelchen (aus Ligroin). F: 106°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**[ $\alpha$ -Nitro-isoamyliden]-phenylhydrazin, „Nitroisovaleraldehyd-phenylhydrazon“** ( $\delta$ -Benzolazo- $\delta$ -nitro- $\beta$ -methyl-butan)  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4-Nitro-2-methyl-butans (Bd. I, S. 140) und Benzoldiazonium-acetat (BAMBERGER, *B.* 31, 2632; 34, 2004). — Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen. Krystallisiert man das Rohprodukt aus siedendem Alkohol, so erhält man die  $\beta$ -Form; kocht man die  $\beta$ -Form mit hochsiedendem Ligroin, so geht sie in die  $\alpha$ -Form über; die  $\alpha$ -Form wird durch Erwärmen oder durch Lösen in Alkali und Wiederausfällen mit Säuren oder durch Krystallisation aus Alkohol in die  $\beta$ -Form verwandelt.

a)  $\alpha$ -Form. Orangerote, im durchfallenden Lichte goldgelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer. F: 51,5—52°. Sehr leicht löslich in Ligroin. Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge in Natriumnitrit und  $\beta$ -Isovaleryl-phenylhydrazin (s. o.).

b)  $\beta$ -Form. Goldgelbe, bronzglänzende Blättchen. F: 92,5—93°. Leicht löslich in Aceton, äußerst wenig in kaltem Ligroin. Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge in Natriumnitrit und  $\beta$ -Isovaleryl-phenylhydrazin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brandroter Farbe, die allmählich violettrot wird.

**N'-n-Caproyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -n-Caproyl-phenylhydrazin**  $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und Essigsäurecapronsäureanhydrid (Bd. II, S. 324) (AUTENRIETH, *B.* 20, 3190). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95,5—96,5° (Av.; vgl. FICHTER, ZUMBRUNN, *Helv. chim. Acta* 10 [1927], 870 Anm. 4).

**N'-Isocaproyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Isocaproyl-phenylhydrazin**  $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und überschüssiger Isocapronsäure (Bd. II, S. 327) in der Kälte (LEIGHTON, *Am.* 20, 678). — Krystalle (aus heißem Ligroin). F: 144—145°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Ligroin.

**N'-Önanthoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Önanthoyl-phenylhydrazin**  $C_{15}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und überschüssiger Önanthsäure (Bd. II, S. 338) (L., *Am.* 20, 678). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 103—104°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

**N'-Capryloyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Capryloyl-phenylhydrazin  $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und Caprylsäureanhydrid (Bd. II, S. 348) (AUTENRIETH, *B.* 34, 183). — Blättchen (aus verd. Alkohol) F: 102—104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, kaum löslich in Wasser.

**N'-Laurinoyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Laurinoyl-phenylhydrazin  $C_{18}H_{30}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und Laurinsäure (Bd. II, S. 359) bei 130° (GUÉRIN, *Bl.* [3] 29, 1122). — Am Lichte gelblich werdende Blättchen (aus Essigester). F: 105°.

**N'-Stearoyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Stearoyl-phenylhydrazin  $C_{24}H_{42}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Stearinsäure (Bd. II, S. 377) mit einem Überschuß von Phenylhydrazin (STRACHE, IRTZER, *M.* 14, 37). — Blättchen (aus Alkohol). F: 105—107°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

**[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-phenylhydrazin ( $\gamma$ -Benzolazo- $\gamma$ -nitro- $\alpha$ -propylen)**  $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$ . *B.* Man versetzt die Lösung von 0,5 g des Natriumsalzes des  $\gamma$ -Nitro- $\alpha$ -propylens (Bd. I, S. 203) in wenig Wasser mit der wäßr. Lösung von 0,5 g Natriumacetat und 1 g Benzoldiazoniumsulfat (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 25, 1704). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96° (Zers.).

**N'-Crotonoyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Crotonoyl-phenylhydrazin  $C_{10}H_{13}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und Crotonsäurechlorid (Bd. II, S. 411) in Äther (RUPE, METZ, *B.* 36, 1100). — Schuppen (aus Essigester). F: 190°. — Liefert mit Carbaminsäurechlorid (Bd. III, S. 31) in Benzol nur kleine Mengen 1-Phenyl-3-propenyl-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3873).

**Phenylhydrazid der „ $\beta$ -Chlor-crotonsäure“**  $C_{10}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CCl \cdot CH_3$ . *B.* Man kocht „ $\beta$ -Chlor-crotonsäure“ (Bd. II, S. 415) mit Essigsäureanhydrid und gibt zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch unter Kühlung überschüssiges Phenylhydrazin hinzu (AUTENRIETH, SPIESS, *B.* 34, 197). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol.

**Phenylhydrazid der „ $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure“** (Bd. II, S. 416)  $C_{10}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CCl \cdot CH_3$ . *B.* Analog der des Phenylhydrazids der „ $\beta$ -Chlor-crotonsäure“ (s. o.). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 114° (Av., Sp., *B.* 34, 197).

**$\alpha$ -Äthyl-acrylsäure-phenylhydrazid**  $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure-chlorid (Bd. II, S. 428) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 765). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 77°.

**Brenzterebinsäure-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Brenzterebinsäure (Bd. II, S. 438) und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 130° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 154). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 105°.

**Dimethyl-vinyl-essigsäure-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Dimethylvinylessigsäure (Bd. II, S. 442) und Phenylhydrazin im Ölbad auf 170° (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 120). — Krystalle (aus Äther). F: 98°.

**$\alpha$ -Butyl-acrylsäure-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Butyl-acrylsäure-chlorid (Bd. II, S. 444) und Phenylhydrazin (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 780). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 91,5°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

**Dimethyl-propenyl-essigsäure-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dimethyl-propenyl-essigsäure-chlorid (Bd. II, S. 448) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 221). — Krystalle (aus Äther). F: 125° bis 126°.

**Dimethyl-isopropenyl-essigsäure-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$ . *B.* Aus Dimethyl-isopropenyl-essigsäure-chlorid (Bd. II, S. 450) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Äther (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 302). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 141°. Unlöslich in Äther.

**Cyclohexancarbonsäure-phenylhydrazid**, **Hexahydrobenzoesäure-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_{11}$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und Hexahydrobenzoe-

säurechlorid (Bd. IX, S. 9) in gekühltem Äther (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1095). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 164°. — Liefert mit Carbamidsäurechlorid 1-Phenyl-3-cyclohexyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid (Syst. No. 3873).

**1.2.2.3 - Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-phenylhydrazid, Camphol-säure-phenylhydrazid**  $C_{16}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_5H_5(CH_3)_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit dem Anhydrid der d-Campholsäure (Bd. IX, S. 36) (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 324). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

**Ölsäure-phenylhydrazid**  $C_{24}H_{40}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Ölsäure (Bd. II, S. 463) mit Phenylhydrazin auf 145° (DUDEN, *B.* **26**, 122). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 72—73°.

**Elaidinsäure-phenylhydrazid**  $C_{24}H_{40}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und Elaidinsäure (Bd. II, S. 469) (D., *B.* **26**, 122). — Nadelchen (aus Äther). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther.

**Erucasäure-phenylhydrazid**  $C_{28}H_{48}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Eruca-säure (Bd. II, S. 472) auf ca. 140° (HOLT, *B.* **25**, 2671). — Pulver. F: 82°.

**Brassidinsäure-phenylhydrazid**  $C_{28}H_{48}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Brassidinsäure (Bd. II, S. 474) beim Erhitzen auf ca. 140° (H., *B.* **25**, 2671). — Krystallmasse. F: 95°.

**Sorbinsäure-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Sorbinsäurechlorid (Bd. II, S. 484) in Äther mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (RIEDEL, SCHULZ, *A.* **367**, 38). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 162—163°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol.

**1.1.2 - Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(3)-phenylhydrazid, Isolauronol-säure-phenylhydrazid**  $C_{15}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_5H_4(CH_3)_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und Isolauronolsäurechlorid (Bd. IX, S. 59) (BLANC, *Bl.* [3] **15**, 1198; *A. ch.* [7] **18**, 233) oder Isolauronolsäureanhydrid (BL., *A. ch.* [7] **18**, 233). — Krystalle. F: 130°; löslich in Alkohol, Äther, sehr wenig löslich in Petroläther (BL., *C. r.* **123**, 752; *Bl.* [3] **15**, 1198; *A. ch.* [7] **18**, 233).

**Stearolsäure-phenylhydrazid**  $C_{24}H_{38}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot C : C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Stearolsäure (Bd. II, S. 495) auf ca. 140° (HOLT, *B.* **25**, 2670). — Nadeln. F: 81,5—82°.

**Behenolsäure-phenylhydrazid**  $C_{28}H_{46}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot C : C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Behenolsäure (Bd. II, S. 497) bei ca. 140—145° (H., *B.* **25**, 2669). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 86,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — Beim Kochen mit alkoholischem Kupferacetat entstehen Behenol-säure-[ $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-hydrazid] (s. u.) und Behenolsäure.

**Behenolsäure-[ $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-hydrazid]**  $C_{34}H_{50}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot C : C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Behenolsäure-phenylhydrazid mit alkoholischem Kupferacetat (H., *B.* **25**, 2670). — Körner. F: 104—105°.

**N-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ . *B.* Entsteht neben  $\alpha$ , $\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (S. 261) und  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255) beim Eintröpfeln von 44—45 g Benzoylchlorid, vermischt mit 60 ccm Benzol, in ein eiskalt gehaltenes Gemisch von (unter Benzol) feingeriebenem Natriumphenylhydrazin (aus 60 g Phenylhydrazin mit 8 g Natrium bereitet) und ca.  $\frac{1}{2}$  l Benzol; man destilliert das Benzol ab und behandelt den Rückstand wiederholt mit trockenem Äther, welcher das  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin aufnimmt und mitgelöstes  $\alpha$ , $\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin und  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin im Laufe einiger Tage auskrystallisieren läßt; die Ätherlösung wird dann durch Einleiten von Kohlendioxyd vom Phenylhydrazin befreit, verdunstet, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure behandelt und das entstandene Sulfat durch Soda zerlegt (MICHAELIS, SCHMIDT, *A.* **252**, 311; vgl. *B.* **20**, 44, 1713). Beim Kochen von  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -benzoyl-phenylhydrazin (S. 254) mit verdünnter alkoholisch-wäßriger

Schwefelsäure (WIDMAN, *B.* 26, 947; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 70° (ML., SCHM.), 69–70° (WID.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (ML., SCHM.). — Gibt beim Erhitzen auf 260° Benzanilid (Bd. XII, S. 262) (SILBERRAD, *Soc.* 77, 1190). Reduziert weder Quecksilberoxyd noch ammoniakalische Silberlösung, wohl aber FEHLINGSche Lösung in der Wärme (ML., SCHM.). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° in Benzoesäure und Phenylhydrazin zerlegt (ML., SCHM.). Gibt mit salpetriger Säure in stark saurer Lösung unter Stickoxydul-Entwicklung Benzanilid; versetzt man aber eine neutrale Lösung von  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-hydrochlorid mit Kaliumnitrit, so entsteht ein Niederschlag, der beim Erwärmen Azidobenzol (Bd. V, S. 276) und Benzoesäure liefert (ML., SCHM.).  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin kondensiert sich leicht mit Aldehyden und Ketonen (ML., SCHM.). Bei Einwirkung von  $\alpha$ -Chinon (Bd. VII, S. 600) auf das Sulfat des  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazins in Chloroform entsteht 2-Benzoyloxy-azobenzol (Syst. No. 2112) (McPHERSON, LUCAS, *Am. Soc.* 31, 283). Das Sulfat gibt mit Chlor-*p*-chinon (Bd. VII, S. 630) in alkoholischer Lösung bei 50–60° 2-Chlor-*p*-chinon-benzoylphenylhydrazon-(4) (S. 252), in Eisessig-Lösung bei derselben Temperatur 3-Chlor-4-oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) (McPHERSON, DUBOIS, *Am. Soc.* 30, 818, 821).  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-sulfat liefert mit Thymochinon (Bd. VII, S. 662) in verd. Alkohol beim Erwärmen Thymochinon-benzoylphenylhydrazon-(1) (S. 253) neben einer Verbindung  $C_{15}H_{14}O_2N_2$  (s. u.) (McPHERSON, *Am.* 22, 374).  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180°  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -benzoyl-phenylhydrazin (S. 254) (ML., SCHM.). Liefert beim Versetzen seiner schwach sauren Lösung mit Kaliumcyanat (Bd. III, S. 31) 1-Phenyl-1-benzoylsemicarbazid (S. 306) (ML., SCHM.). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin mit Phenylsenföhl in Alkohol entsteht 1,4-Diphenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid (S. 307) (ML., SCHM.). — Salze (ML., SCHM.). —  $NaC_{13}H_{11}ON_2$ . Sehr schwer löslicher Niederschlag, dem durch Wasser das Natron entzogen wird. —  $C_{13}H_{12}ON_2 + HCl$ . Nadeln. F: 202°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser teilweise hydrolysiert. — Hydrobromid. F: 191°. Leicht löslich in Wasser. —  $2C_{13}H_{12}ON_2 + H_2SO_4$ . Nadeln. F: 191° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. —  $C_{13}H_{12}ON_2 + HNO_3$ . Blättchen. F: 145° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 122°.

Verbindung  $C_{15}H_{14}O_2N_2$ . *B.* In geringer Menge neben Thymochinon-benzoylphenylhydrazon-(1) (S. 253) beim Erwärmen von  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-sulfat mit Thymochinon (Bd. VII, S. 662) in verd. Alkohol (McPHERSON, *Am.* 22, 374 Anm.). — Weiße Nadeln (aus heißem Benzol). F: 155°. Schwer löslich in kaltem Benzol.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JOHNSON, *Am.* 31, 579; BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* 43 [1910], 3002. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht, neben  $\beta$ -[ $\alpha$ -Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin (S. 256), bei vorsichtigem Eintragen von 31,6 g Phenylhydrazin in die Lösung von *N*-Phenyl-benzimidchlorid (Bd. XII, S. 272) (aus 30 g Benzanilid) in Ligroin (v. PECHMANN, *B.* 28, 2372; WH., J., *Am.* 31, 582). — Gelbe Prismen (aus heißem Alkohol). F: 119° (v. P.). Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. — Die Lösung in Chloroform reduziert nicht Quecksilberoxyd; die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht, durch Kaliumdichromat rot gefärbt (v. P.). Wird von salpetriger Säure in *N,N'*-Diphenyl-benzamidin (Bd. XII, S. 273) übergeführt (WH., J.). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich (v. P.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 202° (Zers.) (v. P.).

Acetaldehyd-benzoylphenylhydrazon  $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) : N : CH \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Behandlung der höherschmelzenden oder der niedrigerschmelzenden Form des Acetaldehyd-phenylhydrazons (S. 127) mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung (LOCKEMANN, LIESCHE, *A.* 342, 40). — Rechteckige farblose Tafeln und Würfel (aus Petroläther + Ligroin). F: 89–90°. Ziemlich löslich in Alkohol, Ligroin und Äther, schwerer in leichtsiedendem Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Benzanilid (Bd. XII, S. 262).

Aceton-benzoylphenylhydrazon  $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) : N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin und Aceton (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1718). — Prismen. F: 115,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Äther, schwer in Wasser.

Benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon  $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) : N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen der alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin und Benzaldehyd (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1717). Man versetzt die Lösung von Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) in Pyridin mit Benzoylchlorid und gießt das Gemisch in viel kaltes Wasser (WALTHER, *J. pr.* [2] 53, 463). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114° (WA.), 115° bis 116° (WIDMAN, *B.* 26, 947; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol, äußerst leicht in Chloroform und Aceton (WA.).

**2-Nitro-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon**  $C_{20}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 136), gelöst in Pyridin, und viel Benzoylchlorid (WALTHER, *J. pr.* [2] 53, 462). — Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). *F.*: 166—167°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und heißem Benzol, löslich in heißem Alkohol.

**3-Nitro-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon**  $C_{20}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Beim Eintragen von Benzoylchlorid im Überschuß in eine Lösung von 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) in Pyridin (W., *J. pr.* [2] 53, 456). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 197°. Schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Aceton, sehr leicht in Chloroform.

**4-Nitro-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon**  $C_{20}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) und überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin (W., *J. pr.* [2] 53, 459). — Weiße Nadeln. *F.*: 169°. Schwer löslich in der Kälte in Ligroin, leichter in Alkohol, leicht in Äther, sehr leicht in Benzol.

**Acetophenon-benzoylphenylhydrazon**  $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei längerem Stehen von  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin mit Acetophenon in Alkohol (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1718). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 124°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**1-Benzoylphenylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -benzoylphenylhydrazono-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -benzoylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen des Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazons (S. 155) in Benzol mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* 25, 1345). — Farblose Prismen (aus Ligroin). *F.*: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

**p-Chinon-mono-benzoylphenylhydrazon**  $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C_6H_4:O$ . *B.* Bei 1—2-stdg. Stehen einer verdünnten wäßrigen Lösung äquimolekularer Mengen von salzsaurem  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin und p-Chinon (McPHERSON, *B.* 28, 2415; *Am.* 22, 366). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol), die sich beim Übergießen mit Äther oder bei ca. 100°, langsam schon beim Aufbewahren, in rotgelbe, rhomboederförmige, fast kubische Krystalle verwandeln (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* 40, 1434). *F.*: 171° (McPh.; Wl., Vē.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heißem Benzol, sehr schwer in kaltem Äther und Alkohol, unlöslich in Ligroin (McPh.). Kolorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solventien: HANTZSCH, GLOVER, *B.* 39, 4162. Absorptionsspektrum: TRUCK, *Soc.* 91, 452. — p-Chinon-monobenzoylphenylhydrazon zerfällt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig sofort in Benzanilid (Bd. XII, S. 262) und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (McPh.). Lagert sich beim Schütteln der trocknen äther. Lösung mit pulverförmigem Kaliumhydroxyd in 4-Benzoyloxy-azobenzol (Syst. No. 2112) um (Wl., Vē.). Auch bei der Einw. geringer Mengen Natronlauge oder Barytwasser auf die kalte alkoh. Lösung wurde bisweilen 4-Benzoyloxy-azobenzol erhalten (AUWERS, EISENLOHR, *A.* 369, 216, 239). Bei der Einwirkung von heißer wäßriger Natronlauge entsteht Benzanilid neben geringen Mengen von 4-Oxy-azobenzol, Benzoesäure und manchmal 4-Amino-phenol (Au., El., *A.* 369, 240). Beim Stehen mit alkoh. Kalilauge oder mit konz. Schwefelsäure, wie auch beim Erwärmen mit verd. alkoh. Salzsäure erfolgt Zerfall in 4-Oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) und Benzoesäure (McPh.). Auch beim Kochen mit Eisessig wird 4-Oxy-azobenzol gebildet (Au., El., *A.* 369, 242). Verpufft beim Übergießen mit Phenylhydrazin (McPh.).

**p-Chinon-oxim-benzoylphenylhydrazon**  $C_{19}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$ . *B.* Man löst 5 g  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-hydrochlorid in 50 ccm Alkohol, verdünnt mit 500 ccm Wasser, vermischt mit einer Lösung von 2,5 g p-Chinon-monoxim (Bd. VII, S. 622) in 25 ccm Alkohol und 250 ccm Wasser und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen (BORSCHKE, *A.* 343, 199). — Gelbgrüne Rhomboeder (aus Methylalkohol) oder gelbgrüne Blättchen (aus Benzol). *F.*: 177°. Leicht löslich in Alkali mit gelber Farbe. — Oxydiert sich leicht in alk. Lösung, besonders beim Erwärmen, unter Abscheidung von 4,4'-Bis-[benzylazo]-azoxybenzol (Syst. No. 2217). Liefert in alkoh. Lösung beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid p-Chinon-dioxim (Bd. VII, S. 627). Gibt in essigsaurer Lösung beim Erwärmen mit Salpetersäure (D:1,395) und Eisessig 4-Nitro-azobenzol (Syst. No. 2092).

**p-Chinon-oximbenzoat-benzoylphenylhydrazon**  $C_{26}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C_6H_4:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Benzoat des p-Chinon-monoxims (Bd. IX, S. 292) und 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (B., *A.* 343, 203). Beim Versetzen von p-Chinon-oxim-benzoylphenylhydrazon (s. o.) in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (B.). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 187—188°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali 4,4'-Bis-[benzylazo]-azoxybenzol (Syst. No. 2217).

**2-Chlor-p-chinon-benzoylphenylhydrazon-(4)**  $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C_6H_3Cl:O$ . *B.* Aus Chlor-p-chinon (Bd. VII, S. 630) und  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-

sulfat in verd. Alkohol bei 50—60° (McPHERSON, DUBOIS, *Am. Soc.* 30, 818). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 172,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, sehr schwer in Alkohol, Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht 3-Chlor-4-oxy-azobenzol (Syst. No. 2112). Gibt in absol. Äther beim Erhitzen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd 3-Chlor-4-benzoyloxy-azobenzol (Syst. No. 2112). Zersetzt sich bei der Einw. von Phenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung.

**Toluchinon-benzoylphenylhydrazon-(4)<sup>1</sup>**  $C_{20}H_{16}O_2N_2 =$

$C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH = C(CH_3) \\ CH = CH \end{smallmatrix} > CO$ . B. 0,4 g Toluchinon (Bd. VII, S. 645) in 120 cem verd. Alkohol werden mit 1 g  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-sulfat in 180 cem 10%igem Alkohol versetzt (McPHERSON, *Am.* 22, 372). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 151°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Alkohol und Aceton.

**Toluchinon-oximbenzoat-(1)-benzoylphenylhydrazon-(4)<sup>1</sup>**  $C_{27}H_{21}O_3N_3 =$

$C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH = C(CH_3) \\ CH = CH \end{smallmatrix} > C : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem Benzoat des Toluchinon-oxims-(1) (Bd. IX, S. 293) und  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-hydrochlorid in heißem Alkohol (BORSCHÉ, *A.* 343, 204). Es entstehen zwei gleich zusammengesetzte, wahrscheinlich stereoisomere Verbindungen.

a) Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali 4,4'-Bis-benzolazo-2,2'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2217).

b) Gelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 202°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

**Thymochinon-benzoylphenylhydrazon-(1)<sup>2</sup>**  $C_{23}H_{22}O_2N_2 =$

$C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH = C[CH(CH_3)_2] \\ C(CH_3) = CH \end{smallmatrix} > CO$ . B. Entsteht neben einer Verbindung  $C_{15}H_{14}O_2N_2$  (S. 251) beim Erwärmen von 4 g  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-sulfat in 350 cem 14%igem Alkohol mit 2 g Thymochinon (Bd. VII, S. 662) in 300 cem 33%igem Alkohol; das Produkt wird durch kaltes Benzol von der Verbindung  $C_{15}H_{14}O_2N_2$  getrennt (McPHERSON, *Am.* 22, 374). — Gelbe Platten (aus Benzol + Ligroin). F: 132°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Benzanilid (Bd. XII, S. 262). Gibt bei der Verseifung durch alkoh. Kali Benzolazo-thymol (Syst. No. 2115) und Benzoesäure.

**Thymochinon-oximbenzoat-(1)-benzoylphenylhydrazon-(4)<sup>2</sup>**  $C_{30}H_{27}O_3N_3 =$

$C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH = C(CH_3) \\ C[CH(CH_3)_2] = CH \end{smallmatrix} > C : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus äquimolekularen Mengen des Benzoats des Thymochinon-oxims-(1) (Bd. IX, S. 293) und  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-hydrochlorid bei 2-stdg. gelindem Sieden der alkoh. Lösung (BORSCHÉ, *A.* 343, 206). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 183°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali 4,4'-Bis-benzolazo-2,2'-dimethyl-5,5'-diisopropyl-azoxybenzol (Syst. No. 2217).

**Naphthochinon-(1,4)-mono-benzoylphenylhydrazon**  $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . B. 2 g  $\alpha$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 724), gelöst in wenig Alkohol, werden in 1 Liter Wasser gegossen und 5 g  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin-sulfat in 200 cem 40%igem Alkohol zugefügt; dann wird auf 70—80° erhitzt (McPHERSON, *Am.* 22, 376). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 161,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Äther und Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Gibt mit Zinkstaub und Essigsäure Benzanilid (Bd. XII, S. 262). Gibt mit alkoh. Kalilauge 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119).

**3-Benzoylphenylhydrazon des Pentantrions-(2,3,4),  $\beta,\delta$ -Dioxo- $\gamma$ -benzoylphenylhydrazono-pentan**  $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch 30-stdg. Digerieren des 3-Phenylhydrazons des Pentantrions-(2,3,4) (S. 179) in absol. Äther mit Natriumdraht in der Wärme und Erwärmen des entstandenen Natriumsalzes mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Äther auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, *B.* 25, 3194). — Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure Benzanilid (Bd. XII, S. 262).

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -benzoylphenylhydrazono- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan**  $C_{28}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus Benzolazo-tribenzoylmethan  $C_6H_5 \cdot N : N : C(CO \cdot C_6H_5)_2$  (Syst. No. 2136) beim Erwärmen mit Lösungsmitteln, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Einw. äther. Salzsäure (DIMROTH, HARTMANN, *B.* 41, 4022). Aus dem Benzoldiazoäther der Enolform des Tribenzoylmethans  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5) : C(CO \cdot C_6H_5)_2$  (Syst.

<sup>1</sup>) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

<sup>2</sup>) Bezifferung der vom Namen „Thymochinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

No. 2193) beim Erhitzen auf 125—140° bis zur vollständigen Entfärbung oder beim Erhitzen mit Äther, Benzol oder Ligroin im Einschlußrohr auf 100° (D., H.). — Farblose Nadelchen (aus siedendem Benzol). F: 203°. — Liefert in Alkohol beim Schütteln mit Ammoniak und Zinkstaub Benzanilid (Bd. XII, S. 262). Natriumäthylat spaltet glatt in Benzoessäureäthylester und  $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan (S. 182).

**Salicylaldehyd - benzoylphenylhydrazon**  $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Bei 7-stdg. Kochen von 2-Benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 189) mit Eisessig (AUWERS, A. 365, 319). — Weiße Nadelchen. F: 169°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon**, Benzoylsalicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon  $C_{27}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Neben Salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 188) beim Kochen des 2-Benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazons (S. 189) mit Eisessig (AUWERS, SONNENSTUHL, B. 37, 3938; vgl. A., A. 365, 320). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther.

**3,5-Dibrom-salicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Aus 3,5-Dibrom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 55) und 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin in heißem Alkohol (AUWERS, A. 365, 340). Bei 12-stdg. Kochen des 3,5-Dibrom-2-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazons (S. 190) mit Eisessig (A.). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Methylalkohol.

**3-Nitro-salicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon**  $C_{20}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . B. Bei 8-stdg. Kochen des 3-Nitro-2-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazons (S. 190) mit Eisessig (A., A. 365, 341). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200°.

**5-Nitro-salicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon**  $C_{20}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . B. Bei 8-stdg. Kochen des 5-Nitro-2-benzoyloxy-benzaldehyd-phenylhydrazons (S. 190) mit Eisessig (A., A. 365, 342). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 260°.

**6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon**, **p-Homosalicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon**  $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Verseifen von 6-Benzoyloxy-3-methyl-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon (s. u.) (ANSELMINO, B. 35, 4107). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 155°.

**6-Benzoyloxy-3-methyl-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon**  $C_{28}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erwärmen des p-Homosalicylaldehyd-phenylhydrazons (S. 196) mit Benzoylchlorid und längeres Kochen des beim Eindunsten der Lösung hinterbleibenden veichenblauen Sirups mit Methylalkohol und Tierkohle (ANS., B. 35, 4107). — Nadelchen. F: 164°. Bei der Verseifung entsteht p-Homosalicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon (s. o.).

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon**, **Vanillin-benzoylphenylhydrazon**  $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Vanillin-anil (Bd. XII, S. 223) und  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin (OTT, M. 26, 344). — Weiße Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 171—173°.

**5-Chlor-6-oxy-naphthochinon-(1,2)-benzoylphenylhydrazon-(1)**  $C_{23}H_{15}O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C_{10}H_4Cl(O) \cdot OH$ . Vgl. 1-Benzolazo-5-chlor-6-oxy-2-benzoyloxy-naphthalin, Syst. No. 2129.

**5-Chlor-6-benzoyloxy-naphthochinon-(1,2)-benzoylphenylhydrazon-(1)**  $C_{30}H_{19}O_4N_2Cl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C_{10}H_4Cl(O) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Vgl. 1-Benzolazo-5-chlor-2,6-bis-benzoyloxy-naphthalin, Syst. No. 2129.

**N'-Acetyl-N-benzoyl-N-phenylhydrazin**,  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -benzoyl-phenylhydrazin  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid bei 180° im geschlossenen Rohr oder aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) und Benzoylchlorid in Äther im geschlossenen Rohr bei 100° (MICHAELIS, SCHMIDT, B. 20, 1716; A. 252, 317; WIDMAN, B. 26, 947; Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. [3] 16). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152—153° (ML., SCH., WL.). Krystallisiert auch mit 1 H<sub>2</sub>O und schmilzt dann bei 95—97° (WL.).

**N'-Acetyl-N-[2-nitro-benzoyl]-N-phenylhydrazin**,  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[2-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) und 2-Nitro-benzoylchlorid beim Kochen in trockenem Benzol; die roten Schmierer werden durch Äther und Wasser entfernt (RUPF, RÖSLER, A. 301, 89). — Fast weiße Nadeln (aus Benzol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform,

Eisessig und Aceton, schwer in Äther und kaltem Benzol. — Gibt bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[2-amino-benzoyl]-phenylhydrazin (Syst. No. 2065); bei der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure wird  $\alpha$ -[2-Amino-benzoyl]-phenylhydrazin (Syst. No. 2065) gebildet.

**N'-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* In geringer Menge durch 12-stünd ges Kochen äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Benzoessäure-äthylester, neben Benzanilid (BAIDAKOWSKI, SLEPAK, *Ж.* 35, 68). Beim allmählichen Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in eine gekühlte Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in der fünffachen Menge Äther (E. FISCHER, *A.* 190, 125). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Phenylhydrazin und Benzamid auf 120° (JUST, *B.* 19, 1203). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Benzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 301) (MINUNNI, *G.* 20, 660, 661) oder Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303) (MR., ORTOLEVA, *G.* 23 II, 240) auf dem Wasserbade. Entsteht neben N,N'-C-Triphenyl-formazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) beim Kochen von 6 g Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) mit 6 g Phenylhydrazin und 40 g 10%iger Essigsäure (BAMBERGER, *B.* 27, 162). Entsteht als Hauptprodukt bei mehrmonatiger Belichtung von Benzaldehydphenylhydrazon in Nitrobenzol (CIUSA, *R. A. L.* [5] 17 I, 370; *G.* 39 I, 312). Aus  $\beta$ -Benzolsulfonyl-phenylhydrazin (Syst. No. 2067) und Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 18 I, 323). Beim Kochen von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -nitro- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazin (Syst. No. 2067) oder von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazin (Syst. No. 2067) mit Wasser (PONZIO, *G.* 38 I, 516). Aus Benzoyl-phenyl-diimid  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) durch Reduktion mit Zink und Essigsäure in alkoh. Lösung oder mit Phenylhydrazin in äther. Lösung (Po., CHARRIER, *G.* 39 I, 598, 599), ferner durch Erhitzen mit absol. Alkohol, neben Acetaldehyd (Po., *G.* 39 II, 322). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 163° (E. Fl.). Schwer löslich in heißem Wasser und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Chloroform (E. Fl.). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* 13, 291. Löst sich in alkohol- und wasserfreiem Äther farblos, in käuflichem Äther oder acetaldehydhaltigem Äther mit prachtvoll blauvioletter Fluorescenz (MOHR, *J. pr.* [2] 70, 302). Löst sich leicht in verdünnter warmer Kalilauge und wird daraus durch Säuren gefällt (E. Fl.). — Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform (E. Fl.), mit Jod und Natronlauge in Gegenwart von Äther (MOHR) oder mit nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, D: 1,38) in Äther (Po., CHA.) Benzoyl-phenyl-diimid  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092). Liefert mit Brom in absol. Äther in der Kälte  $\beta$ -Benzoyl-4-brom-phenylhydrazin (Syst. No. 2068) (FREER, *Am.* 21, 38). Liefert in wägrig-alkoholischer Suspension mit Kaliumnitrit und Salzsäure  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazin (Syst. No. 2067) (VOSWINCKEL, *B.* 34, 2352). Beim Kochen mit Kupferacetat in alkoh. Lösung (TAFEL, *B.* 25, 415) oder mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1078) entsteht N'-Benzoyl-N-N-diphenylhydrazin (S. 258). Wird durch längeres Erhitzen mit rauch. Salzsäure im Druckrohr auf 100° vollständig in Phenylhydrazin und Benzoessäure gespalten (E. Fl.). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid ein Reaktionsprodukt, aus dem sich je nach Aufarbeitung folgende Produkte erhalten lassen:  $\alpha\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (S. 261), [ $\alpha$ -Chlor-benzal]-phenyl-

hydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot C_6H_5$  (S. 259), die Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{PO} \cdot \text{OH} \end{array}$$
 (Syst. No. 2067) und die Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 (?) (Syst. No. 4720) (v. PECHMANN, SEEBERGER, *B.* 27, 2121; vgl. v. PE., *B.* 27, 322). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin mit Schwefel auf 280° entsteht 2-Phenyl-benzthiazol

$$C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array} \text{C} \cdot C_6H_5$$
 (Syst. No. 4199) (VOSWINCKEL, *B.* 35, 1946). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin mit überschüssigem Benzoylchlorid entsteht  $\alpha\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (E. Fl.). Bei der Reaktion zwischen  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin und Acetessigester in Gegenwart von Phosphortrichlorid in Toluol werden gebildet:  $\alpha\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin, Benzoylchlorid, 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und sehr wenig 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) (STOLZ, *J. pr.* [2] 55, 167). Beim Kochen von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin mit Phenylisocyaniddichlorid  $C_6H_5 \cdot N : CCl_2$  (Bd. XII, S. 447) und Toluol erhält

man 2,4-Diphenyl-1,3,4-oxdiazolon-(5)-anil

$$C_6H_5 \cdot N : \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \cdot C_6H_5$$
 (Syst. No. 4548) (FREUND, KÖNIG, *B.* 26, 2873).

Weinsaures Salz  $C_{13}H_{12}ON_2 + 2C_4H_6O_6$ . *B.* Aus dem weinsauren Salz des Phenylhydrazins (S. 109) und Benzoylchlorid in Eisessig (CAUSSE, *Bz.* [3] 15, 665). — Krystalle. Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in Alkohol.



$\beta$ -[ $\alpha$ -Imino-benzyl]-phenylhydrazin bezw. [ $\alpha$ -Amino-benzal]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot C_6H_5$ ,  $\omega$ -Phenyl-benzamidrazon<sup>1)</sup>. *B.* Durch 8-tägige Einw. von Phenylhydrazin auf salzsauren Benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 271) in Alkohol, neben  $N,N'$ -C-Triphenyl-formazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (VOSWINCKEL, *B.* 36, 2484). — Farbloses Öl. Färbt sich bald dunkel. —  $C_{13}H_{13}N_3 + HCl$ . Prismen mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus wenig heißem Wasser + konz. Salzsäure). Wird bei  $110^\circ$  wasserfrei, schmilzt bei  $132^\circ$ .

$\beta$ -[ $\alpha$ -Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin bezw. [ $\alpha$ -Anilino-benzal]-phenylhydrazin  $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus *N*-Phenyl-benzimidchlorid (Bd. XII, S. 272) in Ligroin und Phenylhydrazin (v. PECHMANN, *B.* 28, 2373), neben  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin (S. 251) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 31, 579, 582). Beim Kochen von salzsaurem *N*-Phenyl-benzamidin (Bd. XII, S. 264) in Alkohol mit Phenylhydrazin oder von *N*-Phenyl-benzamidin in Alkohol mit salzsaurem Phenylhydrazin (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] 54, 121). Beim 10-stdg. Erhitzen von [ $\alpha$ -Chlor-benzal]-phenylhydrazin (S. 259), gelöst in wenig heißem Benzol, mit Anilin auf dem Wasserbad (v. P.). — Weiße Nadeln (aus kochendem Alkohol). Schmilzt bei  $174$ — $175^\circ$  unter Bräunung; leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol (v. P.). Die Lösung in Chloroform reduziert Quecksilberoxyd; die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid braun, die in konz. Schwefelsäure violett gefärbt (v. P.). — Bei der Einw. von Phosgen in Chloroform entsteht 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3876) (WH., J.). — Pikrat. Prismen (aus Alkohol). *F.*  $175^\circ$  (Zers.) (v. P.).

$\beta$ -[ $\alpha$ -(2-Chlor-phenylimino)-benzyl]-phenylhydrazin bezw. [ $\alpha$ -(2-Chlor-anilino)-benzal]-phenylhydrazin  $C_{19}H_{16}N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_4Cl$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem *N*-[2-Chlor-phenyl]-benzamidin (Bd. XII, S. 600) in absol. Alkohol mit Phenylhydrazin im Druckrohr (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] 78, 495). — Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol + Ligroin). *F.*  $93$ — $95^\circ$ .

$\beta$ -[ $\alpha$ -(3-Chlor-phenylimino)-benzyl]-phenylhydrazin bezw. [ $\alpha$ -(3-Chlor-anilino)-benzal]-phenylhydrazin  $C_{19}H_{16}N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_4Cl$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Aus salzsaurem *N*-[3-Chlor-phenyl]-benzamidin (Bd. XII, S. 605) in absol. Alkohol mit überschüssigem Phenylhydrazin im Druckrohr bei  $120^\circ$  (v. W., G., *J. pr.* [2] 78, 489). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin + Alkohol). *F.*  $127$ — $128^\circ$ . — Pikrat  $C_{19}H_{16}N_3Cl + C_6H_5O_7N_3$ . *F.*  $155$ — $156^\circ$  (Zers.).

$\beta$ -[ $\alpha$ -Benzimino-benzyl]-phenylhydrazin bezw. [ $\alpha$ -Benzamino-benzal]-phenylhydrazin  $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot CO \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von *N*-Benzoyl-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274) und Phenylhydrazin unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade (BECKMANN, SANDEL, *A.* 296, 291). Beim Kochen von *N*-Benzoyl-benzamidin (Bd. IX, S. 284) mit salzsaurem Phenylhydrazin in 50%igem Alkohol (B., S., *A.* 296, 293). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*  $105^\circ$ . —  $C_{20}H_{17}ON_3 + HCl$ .

$\beta$ -[ $\alpha$ -Anilinoformylimino-benzyl]-phenylhydrazin bezw. [ $\alpha$ -( $\omega$ -Phenyl-ureido)-benzal]-phenylhydrazin  $C_{26}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus salzsaurem  $\beta$ -[ $\alpha$ -Imino-benzyl]-phenylhydrazin (s. o.) und Phenylisocyanat in konzentrierter wäßriger Lösung bei Gegenwart von Soda (VOSWINCKEL, *B.* 36, 2485). — Sternförmig gruppierte Prismen (aus Alkohol + Wasser). *F.*  $168^\circ$  (Zers.).

$\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-benzyl]-phenylhydrazin, Benzhydroximsäure-phenylhydrazid bezw. [ $\alpha$ -Hydroxylamino-benzal]-phenylhydrazin, Benzhydroxamsäure-phenylhydrazon  $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Nitro-benzal]-phenylhydrazin (S. 259) durch alkoh. Schwefelammonium bei ca.  $60^\circ$  (BAMBERGER, FREI, *B.* 35, 1091). — Liefert durch Oxydation mit Eisenchlorid Benzolazobenzaldoxim  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092). — Hydrochlorid. Ziemlich wenig löslich in Salzsäure.

*N'*-[3-Brom-benzoyl]-*N*-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -[3-Brom-benzoyl]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Man kocht 3-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 349) mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden, isoliert das hierbei erhaltene farblose Öl (Anhydridgemisch) und behandelt es mit Phenylhydrazin (AUTENRIETH, *B.* 34, 185). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*  $152^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

*N'*-[4-Brom-benzoyl]-*N*-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -[4-Brom-benzoyl]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Aus 4-Brom-benzoylcyamid (Bd. X, S. 664) und Phenylhydrazin in Äther (WISLIZENUS, ELVERT, *B.* 41, 4132). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*  $198$ — $200^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Wird in konz. Schwefelsäure durch wenig Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

**N'-[2-Jod-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -[2-Jod-benzoyl]-phenylhydrazin**  
 $C_{13}H_{11}ON_2I = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4I$ . *B.* Aus 2-Jod-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 364) und Phenylhydrazin (WACHTER, *B.* 26, 1745). — Nadeln. *F*: 203° (Zers.).

**N'-[2-Nitro-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -[2-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin**  
 $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und 2-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 373) in Alkohol unter Kühlung (KÖNIG, REISSERT, *B.* 32, 782, 785). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 2-Nitro- $\beta$ -[2-nitro-benzoyloxy]-benzalmalonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 522) (K., R.). — Krystallisiert aus Alkohol in orangegelben und in weißen Nadeln. Durch Erwärmen gehen letztere in erstere über. Schmelzpunkt beider Formen: 141°. Die orangegelbe Form ist leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, schwer in heißem Wasser, Äther und Ligroin; leicht löslich in heißer Natronlauge und Ammoniak; geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure mit kaliumpermanganatähnlicher Farbe in Lösung.

**N'-[3-Nitro-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -[3-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin**  
 $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Man kocht 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid und behandelt das hierbei erhaltene Anhydridgemisch mit Phenylhydrazin (AUTENRIETH, *B.* 34, 185). Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Phenylhydrazin (W. WISLICENUS, *A.* 312, 51). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf  $\beta$ -[3-Nitro-benzoyloxy]-atropasäure-äthylester (Bd. X, S. 307) (W. W.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F*: 158—159° (W. W.), 158° (GASTALDI, *G.* 41 II [1911], 320).

**N'-[4-Nitro-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -[4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin**  
 $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 394) mit Phenylhydrazin in Äther unter Kühlung (HAUSKNECHT, *B.* 22, 329). Bei gelindem Erwärmen von 4-Nitro-benzoylcyanid (Bd. X, S. 666) mit Phenylhydrazin (H., *B.* 22, 328). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -[4-Nitro-benzoyloxy]-fluorenylidenessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 366) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 130°, neben Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure-äthylester-phenylhydrazon (S. 357) (W. WISLICENUS, DENSCHE, *B.* 35, 765). — Rotgelbe Nadeln (aus viel Benzol oder aus Alkohol). *F*: 200—201° (W. W., D.), 198° (H.). Leicht löslich in heißem Alkohol (H.). — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat erst Rot-, dann Violettfärbung (W. W., D.).

**N'-Benzoyl-N-methyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin**  
 $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man trägt 1,6 g Natrium in die Lösung von 15 g  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin in 30 g Methylalkohol ein, gibt 10 g Methyljodid hinzu und erhitzt das Gemisch 1 Stde. im Druckrohr auf 100° (TAFEL, *B.* 18, 1743). — Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 153°; sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und konz. Salzsäure, schwerer in Äther; kaum löslich in Wasser und Alkalien (T.). Die salzsäure Lösung wird durch eine Spur salpetriger Säure intensiv rot bis schwarzbraun gefärbt (T.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Benzoesäure und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (T.). Verhalten gegen kochende Jodwasserstoffsäure: BUSCH, *B.* 35, 1566.

**$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[ $\alpha$ -imino-benzyl]-phenylhydrazin bzw.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[ $\alpha$ -amino-benzal]-phenylhydrazin**  
 $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C(=NH) \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot C(NH_2) \cdot C_6H_5$ ,  $\omega$ -Methyl- $\omega$ -phenyl-benzamidrazon<sup>1)</sup>. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine siedende benzolische Lösung äquimolekularer Mengen von Benzonitril und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] 54, 168). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther). *F*: 105°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin; löslich in verd. Säuren.

**$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[ $\alpha$ -benziminobenzyl]-phenylhydrazin bzw.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[ $\alpha$ -benzaminobenzal]-phenylhydrazin**  
 $C_{22}H_{23}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Benzoyl-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in absol. Alkohol (BECKMANN, SANDEL, *A.* 296, 292). Durch Erhitzen von N-Benzoyl-benzamidin (Bd. IX, S. 284) mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (B., S.). — Citronengelbe Krystalle. *F*: 125°. Spaltet sich beim Kochen mit verd. Salzsäure in Ammoniak, Benzoesäure und Methylanilin. Beständig gegen warme Kalilauge.

**N-Benzoyl-N-methyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -methyl-phenylhydrazin**  
 $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Methyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUTMANN (KNORR, WEIDEL, *B.* 42, 3527). Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -methyl-phenylhydrazin (S. 418) in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure (VOSWINCKEL, *B.* 35, 1945). — Prismen (aus Alkohol durch Wasser). *F*: 136° (V.; K., W.).

**N'-Benzoyl-N,N'-dimethyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-phenylhydrazin**  
 $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Schütteln einer Lösung

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

von  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-phenylhydrazin in verd. Natronlauge und Aceton mit Benzoylchlorid (HARRIES, *B.* 27, 700). — Blätter (aus Alkohol). F: 103—104°. Ziemlich leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol.

**N'-Benzoyl-N-äthyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -äthyl-phenylhydrazin  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Schütteln von  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin in äther. Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAMBERGER, TICHWINSKI, *B.* 35, 4189). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 167—168°. Ziemlich schwer löslich in Äther. Entfärbt in alkoh. Lösung sodaalkalisches Permanganat momentan.

**$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -[ $\alpha$ -imino-benzyl]-phenylhydrazin** bzw.  **$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -[ $\alpha$ -amino-benzal]-phenylhydrazin**  $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH \cdot C(=NH) \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C(NH_2) \cdot C_6H_5$ ,  $\omega$ -Äthyl- $\omega$ -phenyl-benzamidrazon<sup>1)</sup>. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Natrium in das siedende Gemisch aus Benzonitril,  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin und Benzol, neben wenig Kyaphenin (Syst. No. 3818) (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] 54, 170). — Gelbliche Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 105°. Sehr leicht löslich in fast allen Solvenzien, außer in Wasser, Petroläther und Ligroin. —  $2C_{15}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 196°.

**N'-Benzoyl-N-äthyl-N'-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -äthyl-phenylhydrazin  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Äthyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (KNORR, WEIDEL, *B.* 42, 3528). — Prismen (aus Alkohol und Wasser). F: 100°.

**N'-Benzoyl-N,N'-diäthyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha,\beta$ -diäthyl-phenylhydrazin  $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Diäthyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (BAMBERGER, TICHWINSKI, *B.* 35, 4186). — Farblose Rhomboeder (aus Äther). F: 59—60°. Entfärbt in alkoh. Lösung Permanganat nicht sehr rasch.

**N'-Benzoyl-N-allyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -allyl-phenylhydrazin  $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid (MICHAELIS, CLAESSEN, *B.* 22, 2237). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°.

**N'-Benzoyl-N,N-diphenyl-hydrazin**  $C_{19}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 2 Mol.-Gew. N,N-Diphenyl-hydrazin, gelöst in der 10-fachen Menge Äther (E. FISCHER, *A.* 190, 178). Beim Kochen von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin mit Kupferacetat in Alkohol (TAFEL, *B.* 25, 415) oder mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1076, 1078). — Nadeln (aus Aceton). F: 192° (E. F.), 189° (G., J., H.). Ziemlich leicht löslich in heißem Aceton, schwerer in Alkohol und Äther (E. F.). — Wird durch konz. Säuren langsam in Benzoesäure und N,N-Diphenylhydrazin gespalten (E. F.).

**N,N-Diphenyl-N'-[ $\alpha$ -imino-benzyl]-hydrazin** bzw. **N,N-Diphenyl-N'-[ $\alpha$ -amino-benzal]-hydrazin**  $C_{19}H_{17}N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot C(=NH) \cdot C_6H_5$  bzw.  $(C_6H_5)_2N \cdot N : C(NH_2) \cdot C_6H_5$ ,  $\omega,\omega$ -Diphenyl-benzamidrazon<sup>1)</sup>. *B.* Aus N,N-Diphenyl-hydrazin und Benzonitril in Benzol beim Eintragen von Natrium (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] 54, 171). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. —  $C_{19}H_{17}N_3 + HCl$ . Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

**N,N-Diphenyl-N'-[ $\alpha$ -acetimino-benzyl]-hydrazin** bzw. **N,N-Diphenyl-N'-[ $\alpha$ -acet-amino-benzal]-hydrazin**  $C_{21}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot C(=N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$  bzw.  $(C_6H_5)_2N \cdot N : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim schwachen Erwärmen von N,N-Diphenyl-N'-[ $\alpha$ -imino-benzyl]-hydrazin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] 54, 173). — Intensiv gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 185°. Unlöslich in Wasser.

**N-Benzoyl-N,N'-diphenyl-hydrazin**, **N-Benzoyl-hydrazobenzol**  $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch allmähliches Versetzen von Hydrazobenzol in alkoh. Lösung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von gelöschtem Kalk bei höchstens 20° (BREHRINGER, BUSCH, *B.* 36, 139). Aus Hydrazobenzol durch Kochen mit Benzoylchlorid in Äther in Gegenwart von Magnesiumoxyd (RASSOW, BAUMANN, *J. pr.* [2] 80, 517). Man fügt 55 g Benzoylchlorid zu einer Lösung von 60 g Hydrazobenzol in 100 g trockenem Pyridin, läßt einige Stunden stehen und gießt dann in 1 l Wasser (FREUNDLER, *C. r.* 136, 1553; *Bf.* [3] 29, 824). — Kann in zwei Formen erhalten werden: Prismen vom Schmelzpunkt 138—139° und Tafeln vom Schmelzpunkt 126°; aus Alkohol, Aceton oder Eisessig krystallisiert die höherschmelzende Form, aus Chloroform, Petroläther oder Benzol die niedrigerschmelzende Form, diese geht beim Erhitzen auf 90°, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur in die höherschmelzende über (F.). — N-Benzoyl-hydrazobenzol geht

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung auf dem Wasserbade glatt (ohne Bildung von Benzidinderivaten) in N.N'-Dibenzoyl-hydrazobenzol (S. 261) über (F.).

*α,α'*-oder *β,β'*-Benzal-bis-[*β*-benzoyl-phenylhydrazin]  $C_{33}H_{28}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH[N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CH[N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 5 g *β*-Benzoyl-phenylhydrazin mit 4 g Benzaldehyd und 2,5 g Zinkchlorid auf 160–170° (MINUNNI, *G.* 22 II, 238). — Körner (aus Alkohol). *F.*: 212–215°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

N-Trichloracetyl-N'-benzoyl-N-phenyl-hydrazin, *α*-Trichloracetyl-*β*-benzoyl-phenylhydrazin  $C_{15}H_{11}O_2N_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CCl_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von *β*-Benzoyl-phenylhydrazin und Trichloracetylchlorid in Benzol (L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, *B.* 40, 1740). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 178°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

*α,α'*-Benzal-bis-[*β*-acetyl-*β*-benzoyl-phenylhydrazin] oder *β,β'*-Benzal-bis-[*α*-acetyl-*β*-benzoyl-phenylhydrazin]  $C_{37}H_{32}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CH[N(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CH[N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . *B.* Aus dem *α,α'*-oder *β,β'*-Benzal-bis-[*β*-benzoyl-phenylhydrazin] (s. o.) und Essigsäureanhydrid (MINUNNI, *G.* 22 II, 239). — Kryställchen (aus Alkohol). *F.*: 257°. Unlöslich in Benzol.

[*α*-Chlor-benzal]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot CCl \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen von 1 Tl. *β*-Benzoyl-phenylhydrazin mit etwas mehr als 1 Tl. Phosphorpentachlorid; man erwärmt das Produkt mit Äther und gießt die äther. Lösung in ätherhaltiges Phenol (v. PECHMANN, *B.* 27, 322; v. P., SEEBERGER, *B.* 27, 2122). — Glasglänzende Prismen (aus Aceton). *F.*: 131°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — Beim Kochen mit Wasser entsteht *β*-Benzoyl-phenylhydrazin. Phenylhydrazin erzeugt in alkoh. Lösung bei längerem Stehen N.N'.C-Triphenyl-formazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C(C_6H_5) \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092).

[*α*-Nitro-benzal]-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-phenylhydrazon“ (Benzolazo-phenylnitromethan)  $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C(NO_2) \cdot C_6H_5$ . *B.* Man löst Phenylnitromethan (Bd. V, S. 325) in verd. Natronlauge, versetzt mit verd. Schwefelsäure bis zu beginnender Trübung und gibt darauf eine Lösung von Benzoldiazoniumnitrat hinzu (HOLLEMAN, *R.* 13, 408). Man löst Phenylnitromethan in Ätzalkalilauge und gießt die Lösung in eine eiskalte mit überschüssiger Essigsäure und mit Natriumacetat versetzte Benzoldiazoniumsalzlösung (BAMBERGER, *B.* 33, 1787). Entsteht neben anderen Produkten auch bei der Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan in ätzalkalischer Lösung unter Kühlung (BAMBERGER, SCHMIDT, LEVINSTEIN, *B.* 33, 2050, 2055). Bei der Einw. nitroser Gase (aus Arsen trioxyd und Salpetersäure, *D.*: 1,3–1,35) auf die eingekühlte Suspension von Benzaldehyd-phenylhydrazon in Eisessig, neben anderen Produkten (BAMBERGER, GROB, *B.* 34, 2017, 2019). Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf Benzaldehyd-phenylhydrazon, neben anderen Produkten (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* 36, 66, 83). Bei der Einw. von Stickstoff-tetroxyd auf eine Lösung von Benzaldehyd-phenylhydrazon in wasserfreiem Äther, neben anderen Produkten (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] 17 I, 844; *G.* 39 I, 908). — Dunkel-dichromatrote Rhomboeder (aus Alkohol oder Ligroin). Monoklin (GRUBENMANN, *B.* 33, 2051). *F.*: 101,5–102,5° (*B.*, *B.* 33, 1787), 102–103° (*C.*, *PES.*). Löslich in Alkalien (*H.*). Färbt konz. Schwefelsäure feuerrot, dann violettrot, schließlich tief violett; auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung tief grünblau (*B.*, *SCH.*, *L.*). Verharzt beim Aufbewahren unter Bildung von Benzoldiazoniumnitrat, Benzoesäure, Phenol und salpetriger Säure (*B.*, *SCH.*, *L.*; vgl. *C.*, *PES.*). Bei der Einw. von Natriummethylat entstehen 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.2.4.5-tetrazindihydrid (Syst. No. 4026), Benzoesäure, Benzoesäuremethylester, Benzanilid, N.N'.C-Triphenyl-formazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C(C_6H_5) \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$  und eine bei 109° schmelzende Base (*B.*, *G.*, *B.* 34, 523).

Benzolazo-phenylisonitromethan-methyläther  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C(NO \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$  s. Syst. No. 2092.

N<sup>α</sup>.N<sup>β'</sup>-Diphenyl-N<sup>β</sup>-benzal-benzhydrazidin<sup>1)</sup> („Dehydrobenzalphenylhydrazon“)  $C_{26}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Oxydation von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit gelbem Quecksilberoxyd oder Isoamylnitrit in Äther, neben 2.3-Diphenyl-1.4-dibenzal-tetrazan  $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2244) (MINUNNI, RAP, *G.* 26 I, 446). Entsteht ferner aus Benzaldehyd-phenylhydrazon in Pyridin und Alkohol durch Einw. von Jod, neben Diphenyldibenzaltetrazan und dem Hydrojodid der Base nebenstehender Formel (Syst. No. 3812) (ORTOLEVA, *G.* 33 II, 55; 36 I, 473; 37 II, 72; *R. A. L.* [5] 16 I, 875). Beim langsamen Erhitzen von Diphenyldibenzaltetrazan (*M.*, *R.*). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Alkohol). *F.*: 205°

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -hydrazidin vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

(M., R.), 207—208° (korr.) (BILTZ, A. 305, 175). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und in Äther, schwer in Eisessig und kaltem Benzol, leicht in heißem Benzol und heißem Chloroform (M., R.). — Versetzt man eine benzolische Lösung mit einer Lösung von Natrium in absol. Alkohol und dann allmählich mit benzolischer Jodlösung, so erhält man 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.2.4.5-tetrazindihydrid (Syst. No. 4026) (BAMBERGER, GROB, B. 34, 528). Geht, in Chloroform verteilt, beim Stehen mit Natriumnitrit und Essigsäure in Diphenyldibenzal-tetrazan über (M., G. 27 II, 257). Beim Kochen mit verd. Salzsäure wird Benzaldehyd abgespalten (M., R.). Liefert beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 92—95°  $N\alpha.N\beta'$ -Diphenyl- $N\beta$ -benzal- $N\beta'$ -benzoyl-benzhydrazidin (S. 261) (M., R.; M., G. 27 II, 249).

[ $\alpha$ -Nitroso-2-nitro-benzal]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Die von BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 80 so formulierte Verbindung ist auf Grund der Untersuchung von BUSCH, KUNDER, B. 49 [1916], 317 als 2-Nitro-benzaldehyd-[N-nitroso-phenylhydrazon]  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (S. 417) eingeordnet.

Benzolazo-2-nitro-benzaldoxim  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  s. Syst. No. 2092.

[2,4-Dinitro-benzal]-phenylhydrazin, „o-Nitro-phenylnitroformaldehyd-phenylhydrazon“ (Benzolazo-[2-nitro-phenyl]-nitromethan)  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Man tröpfelt eine alkal. Lösung von [2-Nitro-phenyl]-nitromethan (Bd. V, S. 342) langsam zur äquivalenten Menge in stark verd. Essigsäure gelöst und auf 0° abgekühlten Benzoldiazoniumacetats (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 82). — Orangefelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 146°. Leicht löslich in heißem Benzol und heißem Chloroform, schwer in Äther.

[ $\alpha$ -Nitroso-3-nitro-benzal]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Die von BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 74 so formulierte Verbindung ist auf Grund der Untersuchung von BUSCH, KUNDER, B. 49 [1916], 317 als 3-Nitro-benzaldehyd-[N-nitroso-phenylhydrazon]  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (S. 417) eingeordnet.

[3,4-Dinitro-benzal]-phenylhydrazin, „m-Nitro-phenylnitroformaldehyd-phenylhydrazon“ (Benzolazo-[3-nitro-phenyl]-nitromethan)  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Beim Eintropfen einer Lösung von [3-Nitro-phenyl]-nitromethan (Bd. V, S. 342) in Natronlauge in eine eisgekühlte Benzoldiazoniumacetatlösung (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 77). Aus 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon und Isoamylnitrit in Äther, neben anderen Produkten (BA., PEM., B. 36, 93, 95). Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon in wasserfreiem Äther (CIUSA, PESTALOZZA, R. A. L. [5] 17 I, 845; G. 39 I, 309). Bei Behandlung von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -[3-nitro-benzal]-phenylhydrazin (S. 417) mit salpetriger Säure (BA., PEM., B. 36, 76; vgl. BUSCH, KUNDER, B. 49 [1916], 317). — Rubinrote Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Benzol+Alkohol). Zersetzt sich bei 140,5° (korr.) (BA., PEM., B. 36, 77). Leicht löslich in Äther, siedendem Alkohol, kaltem Benzol, sehr wenig in kaltem Ligroin (BA., PEM., B. 36, 77).

$N\alpha.N\beta'$ -Diphenyl- $N\beta$ -[3-nitro-benzal]-3-nitro-benzhydrazidin<sup>1)</sup> („Dehydro-m-nitro-benzal-phenylhydrazon“)  $C_{26}H_{20}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon und Isoamylnitrit, neben anderen Produkten (MINUNNI, G. 27 II, 224, 261; 34 II, 279; BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 93, 95, 96; 41, 4246). Entsteht auch bei der Zersetzung von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -[3-nitro-benzal]-phenylhydrazin (S. 417) (vgl. BUSCH, KUNDER, B. 49 [1916], 317) durch siedenden Äther (BA., P., B. 36, 93). — Kanariengelbe Prismen (aus Xylol). F: 216—217° (BA., P., B. 36, 95); schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 194°, bei schnellem Erhitzen bei 210—212° (M., G. 34 II, 279). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Chloroform und Pyridin, schwer in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther (BA., P., B. 36, 95). — Wird durch Kochen mit Benzol oder Eisessig in eine isomere, bei 212—213° schmelzende Verbindung (S. 137) umgewandelt (BA., P., B. 36, 96).

[ $\alpha$ -Nitroso-4-nitro-benzal]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Die von BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 78 so formulierte Verbindung ist auf Grund der Untersuchung von BUSCH, KUNDER, B. 49 [1916], 317 als 4-Nitro-benzaldehyd-[N-nitroso-phenylhydrazon]  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (S. 417) eingeordnet.

[4,4-Dinitro-benzal]-phenylhydrazin, „p-Nitro-phenylnitroformaldehyd-phenylhydrazon“ (Benzolazo-[4-nitro-phenyl]-nitromethan)  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Man tröpfelt eine alkal. Lösung von [4-Nitro-phenyl]-nitromethan (Bd. V, S. 342) langsam zur äquivalenten Menge in stark verdünnter Essigsäure gelöst und auf 0° abgekühlten Benzoldiazoniumacetats (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 82). Bei Behandlung von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -[4-nitro-benzal]-phenylhydrazin (S. 417) mit salpetriger Säure

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -hydrazidin vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

(BA., P., B. 38, 79; vgl. BUSCH, KUNDE. B. 49 [1916], 317). — Orangerote, grüngold-schimmernde Nadeln (aus Alkohol). F: 156,5° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Ligroin und Äther (BA., P.).

**N $\alpha$ -N $\beta'$ -Diphenyl-N $\beta$ -benzal-N $\beta'$ -acetyl-benzhydrazidin<sup>1</sup>** C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(CO·CH<sub>3</sub>)·N:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N:CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g „Dehydrobenzalphenylhydrazon“ (S. 259) mit 40 g Essigsäureanhydrid auf 110—115° (MINUNNI, G. 27 II, 254). — Prismen (aus Ligroin + Essigester). F: 124—125,5°.

**N,N'-Dibenzoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin** C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Erhitzen von 10 g salzsaurem Phenylhydrazin und 10 g Benzoylchlorid in 50 ccm Benzol bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung (FRANZEN, B. 42, 2467). Aus  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid in Äther (MICHAELIS, SCHMIDT, B. 20, 47, 1713). Aus  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid beim Erhitzen (E. FISCHER, A. 180, 128). Man erhitzt 50 Tle. bei 100° getrocknetes phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsaures Kalium mit 60 Tln. Benzoylchlorid und 80—90 Tln. Chloroform, solange noch Chlorwasserstoff entweicht (E. F.). — Prismen (aus Alkohol). F: 177° bis 178° (E. F.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (E. F.). — Reduziert in alkalischer Lösung ammoniakalische Silberlösung (E. F.; vgl. MICHAELIS, SCHMIDT, B. 20, 1713). Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Benzoesäure, Benzaldehyd, Benzanilid und anderen Produkten (E. F.). Wird von rauchender Salzsäure bei 100° glatt in Benzoesäure und Phenylhydrazin gespalten (E. F.). — NaC<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. B. Durch Eintragen von Natrium in eine alkoh. Lösung von  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (TAFEL, B. 18, 1740). Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

**$\alpha$ -[ $\alpha$ -Phenylimino-benzyl]- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazin** C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin (S. 251) mit Benzoesäureanhydrid in Benzol (WHEELER, JOHNSON, Am. 31, 583). — Platten (aus Alkohol). F: 136°.

**N,N'-Dibenzoyl-N-methyl-N'-phenyl-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl- $\beta$ -methyl-phenylhydrazin** C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N(CH<sub>3</sub>)·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Erwärmen von  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -methyl-phenylhydrazin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (VOSWINCKEL, B. 35, 1945). Man trägt allmählich 1 At.-Gew. Natrium in die Lösung von 150 g  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin in 300 g Methylalkohol ein, gibt dann 80 g Methyljodid hinzu und erhitzt 5 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (TAFEL, B. 18, 1740). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 145°; sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, warmem Benzol und in heißem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin; unlöslich in Alkalien und konz. Salzsäure (T.). — Zerfällt bei der Destillation über festem Kali in Benzoesäure und  $\beta$ -Methyl-phenylhydrazin (T.). Konzentrierte Salzsäure bewirkt bei 70° hauptsächlich Spaltung in Benzoesäure, Anilin und Methylamin (T.). Verhalten gegen kochende Jodwasserstoffsäure: BUSCH, B. 35, 1567.

**N,N'-Dibenzoyl-N,N'-diphenyl-hydrazin, N,N'-Dibenzoyl-hydrazobenzol** C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (FREUNDLER, C. r. 136, 1554; Bl. [3] 29, 826). — B. Man versetzt eine Lösung von 28 g N-Benzoyl-hydrazobenzol (S. 258) in 40 g trockenem Pyridin auf einmal mit 16 g Benzoylchlorid und erhitzt das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade (F.). — Prismen (aus Alkohol oder Aceton). F: 161—162°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Alkoholische Natronlauge verseift zu Benzoesäure und Hydrazobenzol.

**N $\alpha$ -N $\beta'$ -Diphenyl-N $\beta$ -benzal-N $\beta'$ -benzoyl-benzhydrazidin<sup>1</sup>** C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N:CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Bei etwa 1-stdg. Erwärmen von 10 g N $\alpha$ -N $\beta'$ -diphenyl-N $\beta$ -benzal-benzhydrazidin („Dehydrobenzalphenylhydrazon“, S. 259) mit 20 g Benzoylchlorid auf 92—95° (MINUNNI, RAP, G. 26 I, 454; M., G. 27 II, 249). — Weiße Kryställchen aus Benzol mit 1/2 Mol. Benzol. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 172—173,5°. Wandelt sich beim Einkochen mit viel Alkohol in eine andere Form um, die in weißen Nadeln krystallisiert und bei 187—188° unter intensiver Schwärzung schmilzt. Beide Formen zerfallen beim Kochen mit alkoh. Kali in Benzoesäure und „Dehydrobenzalphenylhydrazon“.

**$\alpha,\alpha'$ -Benzal-bis-[ $\beta,\beta$ -dibenzoyl-phenylhydrazin] oder  $\beta,\beta'$ -Benzal-bis-[ $\alpha,\beta$ -dibenzoyl-phenylhydrazin]** C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH[N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N(CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH[N(CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Erwärmen von  $\alpha,\alpha'$ - oder  $\beta,\beta'$ -Benzal-bis-[ $\beta,\beta'$ -phenylhydrazin] (S. 259) und Benzoylchlorid (MINUNNI, G. 22 II, 240). — Krystalle (aus Benzol). F: 168—169°. Löslich in Benzol.

**N,N',N''-Tribenzoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha,\beta,\beta'$ -Tribenzoyl-phenylhydrazin** C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·N(CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Bei der Behandlung beider Formen des Äthyliden-phenylhydrazins (S. 127) mit Benzoylchlorid und wäßr. Natronlauge in Gegenwart

<sup>1</sup>) Zur Bezeichnung -hydrazidin vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

von Äther (LOCKEMANN, LIESCHE, A. 342, 35). — *Darst.* Durch wiederholtes Schütteln von Phenylhydrazin mit 10%iger Natronlauge und Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (Lo., LIE.). — Prismatische Säulen (aus siedendem Alkohol). F: 197—200°. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther, etwas löslicher in Äther und Benzol, leicht in Nitrobenzol.

**N'-Phenacetyl-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -Phenacetyl-phenylhydrazin  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Phenyllessigsäure (Bd. IX, S. 431) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 120—140° (BÜLOW, A. 236, 196). Aus Phenylacetamid (Bd. IX, S. 437) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin beim Erwärmen auf 120—130° (PURGOTT, G. 20, 175). Entsteht neben 1-Phenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) und Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) aus Phenacetylmalonsäurediäthylester (Bd. X, S. 866) und Phenylhydrazin in absol. Äther (SCHOTT, B. 29, 1989). Aus  $\beta$ -Phenacetoxyp-phenyl-äthylidenmalonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 523) und essigsaurem Phenylhydrazin (SCH.). — Spieße (aus Alkohol). F: 175—176° (P.), 168—170° (SCH.), 168—169° (B.). Schwer löslich in Wasser (B.), Äther, Benzol (P.), leicht löslich in Alkohol und Eisessig (B.). Wird durch Eisenchlorid in konz. Schwefelsäure stark rot gefärbt (SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalk auf 190—200° 3-Phenyl-oxindol  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CH(C_6H_5) \\ \searrow NH \end{matrix} \cdot CO$  (Syst. No. 3187) (BRUNNER, M. 18, 547).

$\beta$ -[ $\alpha$ -Imino- $\beta$ -phenyl-äthyl]-phenylhydrazin bzw. [ $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-äthyliden]-phenylhydrazin  $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Phenyllessigsäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon]<sup>1)</sup>. B. Aus salzsaurem Phenacetiminoäthyläther (Bd. IX, S. 440) und Phenylhydrazin in absol. Alkohol, neben N,N'-Diphenyl-C-benzyl-formazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (VOSWINKEL, B. 36, 2485). — Plättchen (aus Benzol-Ligroin). Schmilzt bei 70° (unter Dunkelfärbung). —  $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$ . Prismen (aus wenig Wasser + konz. Salzsäure). F: 226° (Zers.). Leicht löslich in absol. Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

**N'-[2-Chlor-phenacetyl]-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -[2-Chlor-phenacetyl]-phenylhydrazin  $C_{14}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 2-Chlor-phenyllessigsäure (Bd. IX, S. 447) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin beim Erhitzen zum Sieden (MEHNER, J. pr. [2] 62, 559). — Blättchen (aus Benzol). F: 175°.

**N'-[4-Chlor-phenacetyl]-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -[4-Chlor-phenacetyl]-phenylhydrazin  $C_{14}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 4-Chlor-phenyllessigsäure (Bd. IX, S. 448) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin beim Erhitzen zum Sieden (M., J. pr. [2] 62, 563). — Nadeln (aus Benzol). F: 166°.

**N'-Phenacetyl-N,N-diphenyl-hydrazin**  $C_{20}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Phenacetyl-phenylhydrazin (s. o.) mit Kupferacetat und Alkohol (BÖLSING, TAFEL, B. 25, 1553). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

**Phenyllessigsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{18}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem salzsauren Phenacetiminoäthyläther (Bd. IX, S. 440) und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure unter Kühlung (HENLE, B. 38, 1368). — Farblose Nadeln (aus Gasolin). F: 76°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien. Ist im Vakuum einige Tage haltbar. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid violettrot. — Liefert, mit der gleichen Gewichtsmenge Oxalsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen, Phenyllessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 434).

**N $\beta$ N $\beta'$ -Diphenyl-phenacethydrazidin<sup>2)</sup>**  $C_{20}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion von N,N'-Diphenyl-C-benzyl-formazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092), gelöst in absol. Alkohol, mit Schwefelammonium (VOSWINKEL, B. 36, 2486). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). Oxydiert sich leicht zu N,N'-Diphenyl-C-benzyl-formazan, z. B. beim Erhitzen, und zeigt deshalb dessen Schmelzpunkt (127°).

**N'-p-Toluyll-N-phenyl-hydrazin**,  $\beta$ -p-Toluyll-phenylhydrazin  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in wasserfreiem Äther und 1 Mol.-Gew. p-Toluyllchlorid (Bd. IX, S. 486) unter Eiskühlung (PONZIO, CHARRIER, G. 38 I, 528). Aus p-Toluyll-phenyldiimid  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) durch Reduktion mit Phenylhydrazin oder siedendem absolutem Alkohol (P., CH., G. 39 I, 600; P., G. 39 II, 323). Aus Di-p-toluyll-furoxan (Syst. No. 4641) und der gleichen Menge Phenylhydrazin (BOESEKEN, R. 16, 326). — Prismen (aus Alkohol). F: 167° (B.). Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger löslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in siedendem Wasser und warmem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (P., CH., G. 38 I, 529).

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

<sup>2)</sup> Zur Bezeichnung -hydrazidin vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

**Hydrozimsäure-phenylhydrazid**  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Hydrozimsäurechlorid (Bd. IX, S. 541) und Phenylhydrazin (RUPE, METZ, *B.* 36, 1101). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 116—117°. — Liefert beim Kochen mit Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) in Benzol 1-Phenyl-3- $\beta$ -phenäthyl-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3876).

**Methyl-benzyl-essigsäure-phenylhydrazid**  $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Chlorid der inaktiven Methyl-benzyl-essigsäure (Bd. IX, S. 542) und Phenylhydrazin in Äther (KIPPING, SALWAY, *Soc.* 85, 446). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Essigester.

**N-Cuminoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Cuminoyl-phenylhydrazin**  $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -cuminoyl-phenylhydrazin (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (WIDMAN, *B.* 26, 948; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser), Prismen (aus Petroläther). F: 63—64°.

**Benzaldehyd-cuminoylphenylhydrazon**  $C_{23}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . Strohgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 126°; schwer löslich in kaltem Alkohol (W., *B.* 26, 948; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16).

**N'-Acetyl-N-cuminoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -cuminoyl-phenylhydrazin**  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) mit Cuminoylchlorid (Bd. IX, S. 547) und Benzol (W., *B.* 26, 948; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16). — Erstarrt langsam und schmilzt dann bei 40—42°.

**N'-Cuminoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Cuminoyl-phenylhydrazin**  $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Phenylhydrazin, gelöst in Äther, und Cuminoylchlorid bei 0° (W., *B.* 26, 948; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16). — Prismen (aus Alkohol). F: 198°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

**N $\alpha$ .N $\beta$ '-Diphenyl-N $\beta$ -cuminol-cuminsäurehydrazidin<sup>1)</sup>** („Dehydrocuminol-phenylhydrazon“)  $C_{32}H_{34}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Neben 2.3-Diphenyl-1.4-dicuminol-tetrazan (Syst. No. 2244) aus Cuminol-phenyl-hydrazon (S. 142) durch Oxydation mit Isoamylnitrit in wasserfreiem Äther (MINUNNI, *G.* 27 II, 229, 261). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus Benzol + Alkohol). F: 151,2—152°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol und Chloroform, löslich in siedendem Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure Blaufärbung.

**N'-[3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -[3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-benzoyl]-phenylhydrazin**  $C_{16}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$ . Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°; löslich in Alkohol (KUNCKELL, HILDEBRANDT, *B.* 34, 1828).

**N'-Cinnamoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Cinnamoyl-phenylhydrazin**  $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Zimtsäure (Bd. IX, S. 573) mit Phenylhydrazin auf 190° (KNOER, *B.* 20, 1108). Aus Zimtsäureanhydrid (Bd. IX, S. 586) und Phenylhydrazin in der Wärme (WEDEKIND, *B.* 34, 2075). Man kocht Zimtsäure mit Essigsäureanhydrid und läßt das entstandene Anhydridgemisch auf Phenylhydrazin einwirken (AUTENRIETH, *B.* 34, 186). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 187° (W.), 183° (K.; A.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Chloroform, leicht in Alkohol und heißem Benzol (A.). — Liefert beim Destillieren 1.5-Diphenyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3568) (K.). Liefert mit Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) kein Triazolderivat (RUPE, METZ, *B.* 36, 1103).

**N'-[ $\alpha$ -Brom-cinnamoyl]-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -[ $\alpha$ -Brom-cinnamoyl]-phenylhydrazin**  $C_{15}H_{13}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Chlorid der  $\alpha$ -Brom-zimtsäure (Bd. IX, S. 600) und Phenylhydrazin in Äther (RUHEMANN, *Soc.* 61, 282). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird von Phenylhydrazin in die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ N : C : CH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ N : CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3877) übergeführt.

**N'-Cinnamoyl-N.N-diphenyl-hydrazin**  $C_{21}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Cinnamoyl-phenylhydrazin mit Kupferacetat und Alkohol (BÖLSING, TAFEL, *B.* 25, 1553). — Nadelchen (aus Äther-Alkohol). F: 205°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**N $\alpha$ .N $\beta$ '-Diphenyl-N $\beta$ -cinnamal-zimtsäurehydrazidin<sup>1)</sup>** („Dehydrocinnamal-phenylhydrazon“)  $C_{30}H_{26}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH : CH \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH : CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Oxydation des Zimtaldehyd-phenylhydrazons (S. 144) in Chloroformlösung

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -hydrazidin vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.



mit gelbem Quecksilberoxyd (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* 29 II, 434). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol-Alkohol). F: 203—204°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

**$\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl-vinylessigsäure-phenylhydrazid**  $C_{18}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Chlorid der  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl-vinylessigsäure (Bd. IX, S. 629) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (COUBTOT, *Bl.* [3] 35, 359). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159°. Unlöslich in Äther.

**$\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -benzyl-vinylessigsäure-phenylhydrazid**  $C_{19}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Chlorid der  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -benzyl-vinylessigsäure (Bd. IX, S. 630) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (BLAISE, COUBTOT, *Bl.* [3] 35, 370). — Krystalle (aus Petroläther). F: 99°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

**Benzaldehyd-[diphenylacetyl-phenylhydrazon]**  $C_{27}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) und Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in Benzol (STAUDINGER, *A.* 356, 82). — Nadeln (aus Eisessig, Alkohol oder Essigester). F: 181—181,5°. Gibt beim Kochen mit konzentriertem alkoholisch-wäßrigem Kali neben harzigen Produkten Diphenylessigsäure (Bd. IX, S. 673).

**Diphenylessigsäure-phenylhydrazid**  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$ . *B.* Durch Eintragen von Phenylhydrazin in die äther. Lösung von Diphenylessigsäure-chlorid (Bd. IX, S. 674) (KLINGEMANN, *A.* 275, 85). Aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) und Phenylhydrazin in Äther (STAUDINGER, *B.* 38, 1737). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (K.), 166° bis 167° (Str.). Schwer löslich in Äther (Str.).

**Diphenylenessigsäure-phenylhydrazid**  $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_{12}H_9$ . *B.* Aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 498) und Phenylhydrazin (STAUDINGER, *B.* 39, 3065). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234—235°.

**2-Nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-phenylhydrazid**  $C_{21}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus dem Anhydrid der 2-Nitro- $\alpha$ -phenyl-trans-zimtsäure (Bd. IX, S. 695) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung oder besser in Benzol oder aus 2-Nitro- $\alpha$ -phenyl-trans-zimtsäure-chlorid (Bd. IX, S. 695) und Phenylhydrazin oder beim Kochen der 2-Nitro- $\alpha$ -phenyl-trans-zimtsäure (Bd. IX, S. 694) in Chloroform-Lösung mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd (BAKUNIN, PARLATI, *G.* 36 II, 277, 279). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 167°.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Polycarbonsäuren.*

**Oxalsäure-mono-phenylhydrazid**  $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man Phenylhydrazin in einer absolut-alkoholischen Lösung von Natriumäthylat löst und bei 0° Oxalsäurediäthylester hinzufügt; man zerlegt das Natriumsalz durch Salzsäure (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 458 Anm.). — Weiße Prismen. F: 169—170°.

**Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid,  $\beta$ -Äthoxalyl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung bis zum beginnenden Sieden (BÜLOW, *A.* 236, 197). — *Darst.* Man läßt 250 g Oxalsäurediäthylester 2 Tage mit 150 g Phenylhydrazin und 250 cm Alkohol stehen und krystallisiert den abfiltrierten und mit wenig verd. Alkohol gewaschenen Niederschlag aus 1000 ccm Alkohol um (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* 295, 167). — Krystallblätter (aus Alkohol). F: 119° (Bü., *A.* 236, 197). Löslich in siedendem Wasser und in organischen Lösungsmitteln (Bü., *B.* 35, 3684). Ist leicht und unverändert löslich in verd. Kalilauge (Bü., *B.* 35, 3684). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich bei Gegenwart eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid, salpetrige Säure, Kaliumdichromat) rotviolett (Bü., *A.* 236, 195; *B.* 35, 3684). Reduziert FEHLINGSche Lösung nur langsam in der Kälte, rascher in der Wärme (Bü., *B.* 35, 3685). Wird bei längerem Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Phenylhydrazin gespalten (Bü., *B.* 35, 3685). Liefert in Eisessig mit Natriumnitritlösung Oxalsäure-äthylester- $[\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid] (S. 418) (Bü., *B.* 35, 3685; vgl. VOSWINCKEL, *B.* 35, 1943). Bei kurzem Kochen mit einer alkoh. Kupferacetatlösung entsteht Oxalsäure-äthylester- $[\beta,\beta$ -diphenyl-hydrazid] (S. 269) (BÖLSING, TAFEL, *B.* 25, 1553).

**Verbindung**  $C_{14}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XI, S. 5.

**Oxalsäure-amid-phenylhydrazid, Oxamidsäure-phenylhydrazid**  $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid (s. o.) und Ammoniak

(THIELE, SCHLEUSSNER, A. 295, 168, Anm. 13). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Phenylhydrazin mit Oxalsäure-amid-hydroxylamid (Bd. II, S. 554) (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, Soc. 81, 1566). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 233° (DECEV, J. pr. [2] 48, 79), 235° (BÜLOW, B. 35, 3686). Sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln (TH., SCH.). Leicht und unverändert löslich in kalten verdünnten Alkalien (BÜ.).

**Oxalsäure-methylamid-phenylhydrazid**  $C_6H_5O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid in alkoh. Lösung mit Methylaminlösung (DECEV, J. pr. [2] 48, 79; BÜLOW, B. 35, 3687). — Prismen. F: 186° (D.). Löslich in siedendem Aceton, absol. Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigester, schwer löslich in Äther und Benzol (BÜ.). — Gibt die BÜLOWsche Reaktion (BÜ.).

**Oxalsäure-äthylamid-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid und überschüssigem Äthylamin in alkoh. Lösung (BÜLOW, B. 35, 3687). — Blättchen (aus Wasser). F: 181—182°. Löslich in der Siedehitze in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unverändert löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Die konzentrierte schwefelsaure Lösung wird durch Oxydationsmittel rotviolett.

**Oxalsäure-anilid-phenylhydrazid, Oxanilsäure-phenylhydrazid**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid mit Anilin auf 125° (DECEV, J. pr. [2] 48, 79). Durch Kochen von Oxalsäure-anilid-hydroxylamid (Bd. XII, S. 286) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, Soc. 81, 1567). — Nadeln (aus Eisessig). F: 228° (Zers.) (P., A., B., C.), 235° (D.). Unlöslich in Sodalösung (P., A., B., C.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung (P., A., B., C.). Gibt die BÜLOWsche Reaktion (P., A., B., C.).

**Oxalsäure-[2-nitro-anilid]-phenylhydrazid**  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus Oxalsäure-[2-nitro-anilid]-hydroxylamid (Bd. XII, S. 693) und Phenylhydrazin (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, Soc. 81, 1568). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 181° (Zers.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung. Gibt die BÜLOWsche Reaktion.

**Oxalsäure-[3-nitro-anilid]-phenylhydrazid**  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbe Blättchen (aus Alkohol); F: 184°; reduziert FEHLINGSche Lösung (P., A., B., C., Soc. 81, 1569).

**Oxalsäure-[4-nitro-anilid]-phenylhydrazid**  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 217° (Zers.); reduziert FEHLINGSche Lösung (P., A., B., C., Soc. 81, 1570).

**Oxalsäure-ureid-phenylhydrazid, Oxalursäure-phenylhydrazid**  $C_9H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid und Harnstoff bei 140—150° (DECEV, J. pr. [2] 48, 79). Beim Kochen von parabansaurem Phenylhydrazin (Syst. No. 3614) mit viel Wasser (SKINNER, RUHEMANN, Soc. 53, 556). — Prismen. F: 215° (Zers.) (SK., R.), ca. 223° (D.). Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser (SK., R.).

**Imino-phenylhydrazino-essigsäure** bzw. **Amino-phenylhydrazono-essigsäure**  $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot CO_2H$ , **Oxalsäure-mono- $[\omega$ -phenyl-amidrazon]**<sup>1)</sup>. B. Der Äthylester (s. u.) entsteht beim Behandeln von Phenylhydrazono-chloressigsäure-äthylester (S. 270) oder Phenylhydrazono-bromessigsäure-äthylester (S. 270) mit Ammoniaklösung (D: 0,880); zur Isolierung der freien Säure verreibt man den Ester mit 50%iger Kalilauge, fügt vorsichtig Alkohol und dann Wasser hinzu und säuert mit konz. Salzsäure an (BOWACK, LAPWORTH, Soc. 87, 1864, 1866). — Nadeln (aus Aceton). F: 145—146° (Zers.). Fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther, schwer löslich in Essigester, leichter in Aceton, leicht in Alkohol und Eisessig.

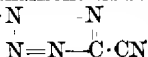
**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°; leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Essigsäure, schwerer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther; löslich in konz. Salzsäure, durch Wasser wieder fällbar; wird durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt; bei langem Stehen mit konz. Ammoniak bildet sich das entsprechende Amid (s. u.) (BOWACK, LAPWORTH, Soc. 87, 1864, 1865).

**Amid**  $C_8H_{10}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei 24-stünd. Stehen des Oxalsäure-äthylester- $[\omega$ -phenyl-amidrazons] (s. o.) mit stark konz. Ammoniak (BOWACK, LAPWORTH, Soc. 87, 1865). — Gelbe oktaederförmige oder rhombenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure, schwerer in Benzol, Äther und Chloroform. — Wird von kalter alkoholischer Kaliumcarbonatlösung nur langsam verseift, von heißen Alkalien und heißen verdünnten

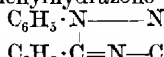
<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

Säuren zersetzt. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure olivgrün wird.

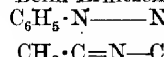
**Imino-phenylhydrazino-acetonitril** bezw. **Amino-phenylhydrazono-acetonitril**  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CN$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CN$ ,  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon<sup>1)</sup>, von BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2389 schlechthin Cyanamidrazon, in der älteren Literatur Dicyanphenylhydrazin genannt. *B.* Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in ein Gemenge von 1 Tl. Phenylhydrazin und 10 Tln. Wasser (E. FISCHER, *A.* 190, 139). Bei kurzem Erwärmen einer alkoh. Lösung von Thiooxamid-säurenitril (Flaveanwasserstoff; Bd. II, S. 564) mit Phenylhydrazin; man filtriert vom ausgeschiedenen Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff; Bd. II, S. 565) ab und gießt in Wasser (BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2395). Bei der Reduktion einer alkoh. Lösung von Benzol-azo-iminoacetonitril  $C_6H_5 \cdot N : N : C(:NH) \cdot CN$  (Syst. No. 2092) mit Zinkstaub und Eisessig (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* 28, 2082). — Blättchen (aus Wasser) oder Nadeln. Krystallographisches: ARZRUNI, *A.* 190, 140. Beginn von 160° an, sich zu bräunen, und schmilzt bei wenig höherer Temperatur zu einem dunkelgefärbten Öl (E. FI.; BA., DE G.). F: 165° (H., SCHÜ.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, heißem Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin (E. FI.). Löst sich leicht in verd. Salzsäure (E. FI.). — Die Lösung in Alkalien absorbiert Sauerstoff aus der Luft (E. FI.). Reduziert FEHLINGSCHE Lösung und ammoniakalische Silberlösung (E. FI.). Liefert mit salpetriger Säure 2-Phenyl-5-cyan-tetrazol



(Syst. No. 4173) (BLADIN, *B.* 18, 1549; vgl. BA., DE G., *B.* 26, 2392; WIDMAN, *B.* 26, 2621). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Oxalsäure-amidoxim- $[\omega$ -phenyl-amidrazon] (S. 267) (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* 295, 137). Bei der Einw. von Acetaldehyd oder Paraldehyd auf eine alkoholische Lösung von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure entsteht Phenylhydrazono-äthyliden-amino-acetonitril  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot N : CH \cdot CH_3$  (S. 270) (BL., *B.* 25, 184). Beim Kochen einer alkoh. Lösung mit überschüssigem Benzaldehyd erhält man Phenylhydrazono-benzalamino-acetonitril (S. 270) und 1.5-Diphenyl-3-cyan-1.2.4-triazol

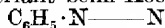


(Syst. No. 3903) (BL., *B.* 22, 796; vgl. BA., DE G.; WI.). Beim Kochen mit Ameisensäure entsteht ein Monoformylderivat  $C_6H_5ON_4$  (s. u.) (BL., *B.* 18, 1549). Beim Erhitzen mit



Essigsäureanhydrid erhält man 1-Phenyl-5-methyl-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3899) (BL., *B.* 18, 1545; vgl. BA., DE G.; WI.). 1-Phenyl-5-methyl-3-cyan-1.2.4-triazol entsteht auch beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon mit Brenztraubensäure (BL., *B.* 19, 2599). Beim Kochen mit 2 Tln. Acetessigester entstehen 1-Phenyl-5-methyl-3-cyan-1.2.4-triazol und eine Verbindung  $C_{12}H_{12}O_2N_4$  (s. u.) (BL., *B.* 25, 190). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im geschlossenen Gefäß im Wasserbade entsteht Oxalsäure-bis- $[\omega$ -phenyl-amidrazon] (S. 268) (RINMAN, *B.* 30, 1193).

Monoformylderivat  $C_6H_5ON_4$ . *B.* Beim Kochen von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon (s. o.) mit Ameisensäure (BLADIN, *B.* 18, 1549). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 192,5—193,5° (BL., *B.* 18, 1549). — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Ammoniak



und 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)  $HC = N - C \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3899) (BL., *B.* 23, 3789; vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2391; WIDMAN, *B.* 26, 2621).

Verbindung  $C_{12}H_{12}O_2N_4$ . *B.* Entsteht neben 1-Phenyl-5-methyl-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3899) bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Tl.  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon (s. o.) mit 2 Tln. Acetessigsäureäthylester (BLADIN, *B.* 25, 190; vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2392; WIDMAN, *B.* 26, 2621). — Blättchen (aus Alkohol). F: 208—209° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, leicht in Eisessig; sehr schwache Säure (BL.). — Beim Kochen mit Kalilauge oder verd. Salzsäure entsteht eine Verbindung  $C_{12}H_{11}O_3N_3$  (s. u.) (BL.). —  $NH_4C_{12}H_{11}O_3N_3$  Krystalle (BL.). —  $KC_{12}H_{11}O_3N_3$  Farblose Nadeln; schwer löslich in Wasser und Alkohol (BL.).

Verbindung  $C_{12}H_{11}O_3N_3$ . *B.* Durch Versetzen einer heißen wäßrigen Lösung der Verbindung  $C_{12}H_{12}O_2N_4$  (s. o.) mit Kaliumnitrit und nachfolgendes Ansäuern mit Salzsäure (BLADIN, *B.* 25, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217—218° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Verbindung  $C_{12}H_{11}O_3N_3$ . *B.* Beim Kochen der Verbindung  $C_{12}H_{12}O_2N_4$  (s. o.) mit Kalilauge oder verd. Salzsäure (BL., *B.* 25, 194). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 187—188° (Zers.).

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

Verbindung  $C_{12}H_{10}O_4N_4$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung der Verbindung  $C_{12}H_{11}O_3N_3$  (S. 266) in verd. Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrit (BLADIN, *B.* 25, 195). — Prismen (aus Eisessig). *F*: 209° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol.

**Oxalsäure-hydroxylamid-phenylhydrazid, Oxalhydroxamsäure-phenylhydrazid**  $C_8H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH) : N \cdot OH$  bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man versetzt eine heiße Lösung von 140 g salzsaurem Hydroxylamin in 600 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 46 g Natrium in 600 ccm Alkohol und gießt die vom Natriumchlorid abfiltrierte, warme Lösung in eine heiße alkoholische Lösung von 200 g Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid (S. 264) (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* 295, 167). — Farblose Blättchen. *F*: 178—180° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und den üblichen Lösungsmitteln, leichter in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalien. Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung violettrot. Gibt die BÜLOWsche Reaktion. Beim Kochen mit Soda entsteht Oxalsäure-mono-phenylhydrazid. Beim Erhitzen mit Alkohol im Einschlußrohr entsteht neben anderen Produkten Oxalsäure-amid-phenylhydrazid.

**Acetylderivat**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Stehen von 1 Tl. Oxalsäure-hydroxylamid-phenylhydrazid mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* 295, 169). — Schwachgelbe Krystalle (aus Eisessig). *F*: 147°. Kaum löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol. Eisenchlorid bewirkt keine Färbung. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Oxalsäure-mono-phenylhydrazid. Beim Kochen mit Dimethylanilin wird 1-Phenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$   
 $OC \text{---} NH \text{---} CO$  (Syst. No. 3888) gebildet.

**Imino-phenylhydrazino-acetamidoxim bzw. Amino-phenylhydrazono-acetamidoxim**  $C_8H_{11}ON_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot C(NH_2) : N \cdot OH$  bzw. weitere desmotrope Formen, **Oxalsäure-amidoxim- $[\omega$ -phenyl-amidrazon]**<sup>1)</sup>. *B.* Bei kurzem Erwärmen einer heißen alkoholischen Lösung von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon (S. 266) mit einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von Hydroxylamin auf dem Wasserbade (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* 295, 137). — Blätter (aus Essigester). *F*: 174°. Sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Essigester und Alkalien. — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entstehen 2-Phenyl-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$   
 $HN \text{---} C(:NH) \text{---} C(:NH)$  (Syst. No. 3888), 2-Phenyl-5-oxo-

4-imino-1.2.3-triazolidin  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$   
 $HN \text{---} C(:NH) \text{---} CO$  (Syst. No. 3888) und Oxalsäure.

**Acetylderivat**  $C_{10}H_{13}O_5N_5 = C_6H_{10}ON_5 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Oxalsäure-amidoxim- $[\omega$ -phenyl-amidrazon], gelöst in Eisessig, und Essigsäureanhydrid in der Kälte (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* 295, 137). — Weiße Blätter (aus Alkohol). *F*: 146°. Sehr leicht oxydierbar.

**Oxalsäure-hydrazid-phenylhydrazid**  $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BÜLOW, *B.* 37, 2425). — Blättchen. *F*: 205—206°. Leicht löslich in Eisessig, siedendem Wasser und heißem verdünntem Alkohol, schwerer in absol. Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Gibt die BÜLOWsche Reaktion. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Beim Erhitzen mit Diacetbernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 840) in Eisessig am Rückflußkühler entsteht [2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrrolyl-(1)]-oxamidsäure-phenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$  (Syst. No. 3276).

**Oxalsäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{14}H_{14}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO]_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im Ölbad auf 110° (E. FISCHER, *A.* 190, 131). Beim Kochen von Oxalsäure-diphenylester (Bd. VI, S. 155) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzollösung (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* 39, 3979). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Beginnt von 260° an zu erweichen (E. FL.). *F*: 274° (BÜLOW, *B.* 35, 3688), 277—278° (E. FL.), 280° (BL. FR.). Destilliert bei höherer Temperatur größtenteils unzersetzt; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (E. FL.); leicht in verd. Natronlauge (BÜ.). — Wird erst beim Erhitzen mit konz. Alkalilauge in Oxalsäure und Phenylhydrazin gespalten (BÜ.). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe (E. FL.).

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

**Oxalsäure-phenylhydrazid-benzalhydrazid**  $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Oxalsäure-hydrazid-phenylhydrazid (S. 267) mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung (BÜLOW, *B.* 37, 2426). — Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). *F.*: 249—250°. Schwer oder nicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, löslich auch in verd. Kalilauge und Ammoniak.

**Oxalsäure-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid]-[ $\beta$ -acetyl-hydrazid]**  $C_{10}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Oxalsäure-hydrazid-phenylhydrazid (S. 267) mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf dem Wasserbade (BÜLOW, *B.* 37, 2426). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 220—221°. Löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Chloroform, kaum in Äther, Benzol und Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in Alkalien und Ammoniak. Zeigt die BÜLOWsche Reaktion.

**Imino - phenylhydrazino - essigsäure - phenylhydrazid** bzw. **Amino - phenylhydrazono-essigsäure-phenylhydrazid**  $C_{14}H_{15}ON_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw. weitere desmotrope Formen, **Oxalsäure-phenylhydrazid- [ $\omega$ -phenyl-amidrazon]<sup>1)</sup>**. *B.* Beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] (s. u.) mit verd. Salzsäure; man versetzt mit Ammoniak (SENF, *J. pr.* [2] 35, 538). — Blättchen (aus Benzol). *F.*: 180°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in siedendem Chloroform und Benzol. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Gibt die BÜLOWsche Reaktion.

**Oxaldiimidsäure - bis - phenylhydrazid** bzw. **Oxamid - bis - phenylhydrazon**  $C_{14}H_{16}N_6 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) - ]_2$  bzw.  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) - ]_2$ , **Oxalsäure - bis - [ $\omega$ -phenyl-amidrazon]<sup>1)</sup>**, von BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2389 schlechtthin Diamidrazon, in der älteren Literatur Cyanphenylhydrazin genannt. *B.* Bei 48-stdg. Erhitzen von 100 g Phenylhydrazin mit 20 cem wasserfreier Blausäure und 50 g Wasser im geschlossenen Rohr auf 60° (E. FISCHER, F. MÜLLER, *B.* 27, 185; vgl. E. FL., *B.* 22, 1933). Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in eine Lösung von Phenylhydrazin in Alkohol (SENF, *J. pr.* [2] 35, 531) oder besser in Benzol (RINMAN, *B.* 30, 1194). Beim Kochen von Oxalsäurediamidoxim (Bd. II, S. 557) mit überschüssigem Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2397). Beim Erhitzen einer Suspension von 5 g Dithiooxalsäurediamid (Rubeanwasserstoff; Bd. II, S. 565) in Alkohol mit 15 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, neben Oxalsäure-thioamid-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] (S. 269); man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (BA., DE G.). Beim Erhitzen von Oxalsäure-bis-phenylamidin („Cyananilin“; Bd. XII, S. 285) mit überschüssigem Phenylhydrazin (SENF). Beim Erhitzen einer Lösung von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon (S. 266) in möglichst wenig Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im geschlossenen Gefäß im Wasserbade (RI.). Bei der Einw. von alkoh. Schwefelammonium auf Bis-[N,N'-diphenyl-formazyl]  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) in der Kälte (BAMBERGER, KUHLEMAN, *B.* 26, 2981). — Weiße Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 225—226° (RI.), 226° (SENF; BA., DE G.; BA., KU.). Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, löslich in siedendem Äther und Benzol (SENF). Wird durch alkoh. Kali weinrot gefärbt (SENF; BA., DE G.; BA., KU.). — Reduziert Fehling'sche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung (SENF). Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Oxalsäure-phenylhydrazid-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] (s. o.) umgewandelt; beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° entstehen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Ammoniak und Phenylhydrazin (SENF). Beim Kochen mit der vierfachen Menge Ameisensäure am Rückflußkühler bildet sich 1.1'-Diphenyl-bis-[1.2.4-triazolyl-(3)]  $C_6H_5 \cdot N - N - N - C_6H_5$

$HC : N : C - C : N : CH$  (Syst. No. 4187) (E. FL., F. MÜ.). Bei kurzem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhält man 1.1'-Diphenyl-5.5'-dimethyl-bis-[1.2.4-triazolyl-(3)] (Syst. No. 4187) (BLADIN, *B.* 21, 3064; vgl. BA., DE G., *B.* 26, 2390). —  $C_{14}H_{16}N_6 + 2 HCl$ . Blättchen. *F.*: 188°; sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; zersetzt sich an feuchter Luft (SENF).

**Oxaldianilsäure - bis - phenylhydrazid** bzw. **Oxanilid - bis - phenylhydrazon**  $C_{26}H_{24}N_6 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) - ]_2$  bzw.  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5) - ]_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid (Bd. XII, S. 291) mit Phenylhydrazin in absol. Alkohol (BAUER, *B.* 40, 2655). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 200°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in Pyridin; unlöslich in Wasser. Unlöslich in verdünnter, sehr schwer löslich in konzentrierter, leicht in alkoh. Salzsäure. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief dunkelrot.

**Verbindung**  $C_{14}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XI, S. 5.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

**Imino-phenylhydrazino-thioacetamid** bezw. **Amino-phenylhydrazono-thioacetamid**  $C_6H_{10}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(=NH) \cdot CS \cdot NH_2$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CS \cdot NH_2$  bezw. weitere desmotrope Formen, **Oxalsäure-thioamid** - [ $\omega$ -phenyl-amidrazon]<sup>1)</sup>. *B.* Neben Oxalsäure-bis- $[\omega$ -phenyl-amidrazon] (S. 268) beim Erhitzen einer Suspension von Dithiooxalsäure-diamid (Rubeanwasserstoff; Bd. II, S. 565) in Alkohol mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2397). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 160° und schmilzt unter lebhafter Zersetzung gegen 197°. Wird durch alkoh. Kali nicht gefärbt. — Liefert in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin Oxalsäure-bis- $[\omega$ -phenyl-amidrazon].

**Oxalsäure-mono- $[\beta,\beta$ -diphenyl-hydrazid]**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Der Äthylester entsteht bei kurzem Kochen von Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid (S. 264) mit einer alkoh. Lösung von Kupferacetat; man verseift durch gelindes Erwärmen mit 5%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (BÖLSING, TAFEL, *B.* 25, 1553). — Farblose Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 171° (unkorr.) unter Zerfall in *N'*-Formyl-*N,N*-diphenylhydrazin (S. 234) und Kohlendioxyd. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Benzol und Ligroin, schwer löslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

**Oxalsäure-äthylester** - [ $\beta,\beta$ -diphenyl-hydrazid], *N'*-Äthoxalyl-*N,N*-diphenylhydrazin  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 131°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Wasser, Äther und Ligroin (BÖLSING, TAFEL, *B.* 25, 1553).

**Oxalsäure-amid- $[\beta$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{16}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch kurzes Erhitzen einer Lösung des Oxalsäure-amid-phenylhydrazids (S. 264) mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid zum Sieden (BÜLOW, *B.* 35, 3686). — Nadeln (aus Wasser). F: 221—222° (Bü.), 224° (DECEV, *J. pr.* [2] 48, 79). Löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Färbung; durch Zusatz von Oxydationsmitteln und Erwärmen der Lösung erfolgt violettrote Färbung (Bü.).

**Oxalsäure-bis- $[\beta$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**, *α,α'*-Diacetyl- $\beta,\beta$ -oxalyl-bis-phenylhydrazin,  $\beta,\beta$ -Oxalyl-bis- $[\alpha$ -acetyl-phenylhydrazin]  $C_{18}H_{15}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO]_2$ . *B.* Aus Oxalsäure-bis-phenylhydrazid (S. 267) durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig und überschüssigem Essigsäureanhydrid, durch Erhitzen mit 4 Tln. Eisessig und 1 Tl. Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die abgekühlte Suspension in Eisessig und wenig Essigsäureanhydrid (BÜLOW, *B.* 35, 3689). — Schwer löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln, sehr leicht in verdünnter Kalilauge und konz. Schwefelsäure ohne Färbung. Durch Zusatz von Oxydationsmitteln zur schwefelsauren Lösung erfolgt beim Erwärmen langsam Violettfärbung.

**Imino- $[\beta$ -isobutyryl- $\beta$ -phenyl-hydrazino]**-acetonitril bezw. **Amino- $[\beta$ -isobutyryl-phenylhydrazono]**-acetonitril  $C_{12}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot C(=NH) \cdot CN$  bezw.  $C_6H_5 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot N : C(NH_2) \cdot CN$ ,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -isobutyryl-*C*-cyan-formamidrazon<sup>1)</sup>. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer mit Dicyan gesättigten, wäßrigen Lösung von  $\alpha$ -Isobutyryl-phenylhydrazin (S. 247) (WIDMAN, *B.* 27, 1964). — Kristalle. F: 150°. Zerfällt leicht, schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in Wasser und 1-Phenyl-5-isopropyl-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3899).

**Oxaldiimidsäure-bis- $[\beta$ -isobutyryl- $\beta$ -phenyl-hydrazid]** bezw. **Oxamid-bis-isobutyrylphenylhydrazon**  $C_{22}H_{20}O_2N_6 = [(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot C(=NH)]_2$  bezw.  $[(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C(NH_2)]_2$ , **Oxalsäure-bis- $[\omega$ -phenyl- $\omega$ -isobutyryl-amidrazon]**<sup>1)</sup>. *B.* Wurde neben  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -isobutyryl-*C*-cyan-formamidrazon (s. o.) bisweilen erhalten beim Stehenlassen einer mit Dicyan gesättigten wäßrigen Lösung von  $\alpha$ -Isobutyryl-phenylhydrazin (WIDMAN, *B.* 27, 1964). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

**Methoxy-phenylhydrazono-essigsäure**, **Oxalsäure-mono-[methylester-phenylhydrazon]**  $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Der Methylester (s. u.) entsteht aus Methyläther-dichlorglykolsäure-methylester (Bd. II, S. 542) und Phenylhydrazin in kaltem Äther (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* 306, 14; LANDER, *Soc.* 85, 987); man verseift mit konz. Kalilauge (L.). — Fast farblose Blättchen (aus Methylalkohol + Wasser). Zersetzt sich bei 99—100° (L.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Methylalkohol Oxalsäure, Kohlendioxyd und *N,N'*-Diphenyl-formazan (Syst. No. 2092) (L.).

**Methoxy-phenylhydrazono-essigsäure-methylester**, **Oxalsäure-dimethylester-mono-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Hellgelbe Krystalle (aus Äthylalkohol oder verd. Methylalkohol). F: 123—124° (LANDER, *Soc.* 85, 987), 126° (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* 306, 15). Durch konz.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

Schwefelsäure erfolgt intensive Blaufärbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (A., Str.).

**Phenylhydrazono-chloressigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester** - [chlorid-phenylhydrazon]  $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsulfat in Wasser auf 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) in Alkohol in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumacetat (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* 87, 1859; vgl. FAVREL, *C. r.* 134, 1313). Neben [4-Chlor-phenylhydrazono]-chloressigsäure-äthylester (S. 428) beim Einleiten von Chlor in eine natriumacetathaltige Lösung von Benzolazoacetessigester (S. 360) in Eisessig (B., L.). — Gelbe rhomboederförmige Krystalle oder Platten (aus Alkohol). *F*: 70–71° (B., L.), 80–81° (F.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Essigsäure (B., L.). Löslich in Schwefelsäure mit violetter Farbe, die durch Zusatz von Salpetersäure blau wird und allmählich in Grün übergeht (B., L.). — Liefert beim Behandeln mit Ammoniaklösung (*D*: 0,880) Oxalsäure-äthylester- $[\omega$ -phenyl-amidrazon] (S. 265) (B., L.). Bei der Einw. von Alkali entsteht 1.4-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid-(1.4)-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester (Syst. No. 4173) (B., L.).

**Phenylhydrazono-bromessigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester** - [bromid-phenylhydrazon]  $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsulfat in Wasser auf 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, 664) in Alkohol in Gegenwart von  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Natriumacetat in der Kälte (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* 87, 1857; vgl. FAVREL, *Bll.* [4] 1, 1240). Neben [4-Brom-phenylhydrazono]-bromessigsäure-äthylester (S. 444) beim Behandeln einer Lösung von Benzolazoacetessigester (S. 360) in wenig Eisessig mit Brom in Gegenwart von Natriumacetat (B., L.). — Citronengelbe sechsseitige Platten oder oktaederförmige Krystalle (aus Alkohol). *F*: 83–84°; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, weniger leicht in kaltem Äther, etwas leichter in warmem; Schwefelsäure löst mit intensiv grünvioletter Farbe, die bei Zusatz von Wasser verschwindet (B., L.). — Liefert beim Behandeln mit Ammoniak und mit Alkali dieselben Produkte wie Phenylhydrazono-chloressigsäure-äthylester (s. o.) (B., L.).

**Phenylhydrazono-bromessigsäure-1-menthylester, Oxalsäure-1-menthylester** - [bromid-phenylhydrazon]  $C_{18}H_{25}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsulfat in Wasser auf eine eiskalte alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Brom-acetessigsäure-1-menthylester (Bd. VI, S. 40) in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (LAPWORTH, *Soc.* 83, 1127). Beim Behandeln einer Lösung von Benzolazoacetessigsäure-1-menthylester (S. 362) in Eisessig mit Brom in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (L.). — Prismen (aus Ameisensäureester). *F*: 133–134°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.  $[\alpha]_D$ : –82,45° in Benzol; 0,4048 g in 25 ccm Lösung).

**Phenylhydrazono-äthylidenamino-acetonitril, Äthylidenoxamidsäure-nitril-phenylhydrazon** (Äthylidendicyanphenylhydrazin)  $C_{10}H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot N : CH \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Acetaldehyd oder Paraldehyd auf eine alkoh. Lösung von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon (S. 266) in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure (BLADIN, *B.* 25, 184). — Hellgelbe Blättchen (aus Ligroin). *F*: 95,5–96,5°. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Eisenchlorid oxydiert zu 1-Phenyl-5-methyl-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3899).

**Phenylhydrazono-benzalamino-acetonitril, Benzaloxamidsäure-nitril-phenylhydrazon** (Benzaldicyanphenylhydrazin)  $C_{15}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben 1.5-Diphenyl-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3903) beim Kochen einer alkoh. Lösung von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon (S. 266) mit überschüssigem Benzaldehyd (BLADIN, *B.* 22, 796). — Hellgelbe prismatische Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 129–129,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure wird Benzaldehyd abgespalten. Geht durch Oxydation in 1.5-Diphenyl-3-cyan-1.2.4-triazol über. Beim Behandeln mit alkoh. Kali entsteht 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3903).

**Phenylhydrazono-cuminalamino-acetonitril, Cuminaloxamidsäure-nitril-phenylhydrazon** (Cuminaldicyanphenylhydrazin)  $C_{15}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Kondensation von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon mit 1 Mol.-Gew. Cuminal in Alkohol bei Gegenwart einer Spur Salzsäure (RINMAN, *Öf. Sv.* 1896, 687). — Gelbe Nadeln und rote Krystalle (aus Alkohol), die beide bei 146,5° schmelzen. — Wird von Eisenchlorid und von Silbernitrat zu 1-Phenyl-5-[4-isopropyl-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3903) oxydiert.

**Phenylhydrazono-cinnalamino-acetonitril, Cinnamaloxamidsäure-nitril-phenylhydrazon** (Cinnamaldicyanphenylhydrazin)  $C_{17}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Kondensation von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon mit

1 Mol.-Gew. Zimtaldehyd in alkoh. Lösung, besonders schnell in Gegenwart einer Spur Salzsäure (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* 1891, 430). — Rote Nadeln. F: 164°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in Benzol, Eisessig und Äther. — Wird von Eisenchlorid zu 1-Phenyl-5-styryl-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3904) oxydiert. Mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung entsteht wahrscheinlich ein Thioamid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CS \cdot NH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  [brandgelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 151° (Zers.)], das sehr leicht in 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazol-thiocarbonsäure-(3)-amid (Syst. No. 3904) übergeht.

**Phenylhydrazono - salicylal amino - acetonitril, Salicylaloxamidsäure - nitril - phenylhydrazon** (Salicylaldicyanphenylhydrazin)  $C_{15}H_{12}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Salicylaldehyd und 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon in Alkohol in Gegenwart einer Spur Salzsäure (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 551). — Gelbe Kryställchen (aus Benzol). F: 161°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Wird von Eisenchlorid oder Silbernitrat zu 1-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3934) oxydiert.

**Phenylhydrazono-[4-oxy-benzal amino]-acetonitril, [4-Oxy-benzal]-oxamidsäure-nitril-phenylhydrazon** ([4-Oxy-benzal]-dicyanphenylhydrazin)  $C_{15}H_{12}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon mit 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzaldehyd und etwas Salzsäure (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* 1895, 336). — Gelbe Schuppen. F: 175—176° (Schwärzung). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. — Wird von Eisenchlorid zu 1-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3934) oxydiert.

**Phenylhydrazono - anisal amino - acetonitril, Anisaloxamidsäure - nitril - phenylhydrazon** (Anisalaldicyanphenylhydrazin)  $C_{16}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon und 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd in Alkohol in Gegenwart einer Spur Salzsäure (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 207). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 167,5°. Leicht löslich in warmem Eisessig, schwerer in Amylalkohol, sehr schwer in Äthylalkohol und Äther. — Wird von Silbernitrat und von Eisenchlorid zu 1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3934) oxydiert.

**Phenylhydrazono-vanillal amino-acetonitril, Vanillaloxamidsäure-nitril-phenylhydrazon** (Vanillaldicyanphenylhydrazin)  $C_{16}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Vanillin und 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Phenyl-C-cyan-formamidrazon in Gegenwart einer Spur Salzsäure (RINMAN, *Öf. Sv.* 1897, 556). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Gasolin). F: 170—171° (Zers.). — Wird von Eisenchlorid oder Silbernitrat zu 1-Phenyl-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol (Syst. No. 3935) oxydiert.

**Phenylhydrazono-nitroessigsäure-methylester, Nitroglyoxylsäure-methylester-phenylhydrazon** (Benzolazo-nitroessigsäure-methylester)  $C_8H_8O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des Nitroessigsäuremethylesters und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in wäbr. Lösung in der Kälte (WIELAND, *A.* 328, 250). — Orangegelbe rötlichimmernde Blättchen (aus Gasolin). F: 74°. Zersetzt sich bei 110°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser. — Kaliumsalz. Zinnoberrote explosive Tafeln.

**Phenylhydrazono - nitroacetamid, Nitroglyoxylsäure - amid - phenylhydrazon** (Benzolazo-nitroessigsäure-amid)  $C_8H_8O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroacetamids (Bd. II, S. 226) und Benzoldiazoniumsulfatlösung (STEINKOPF, *B.* 41, 1050 Anm. 2). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigester). Zersetzt sich bei 160°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Äther, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in konz. Ammoniak mit rotgelber Farbe.

**Phenylhydrazono - nitroacetonitril, „Nitrocyanformaldehyd - phenylhydrazon“** (Benzolazo-nitroessigsäure-nitril)  $C_8H_8O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumnitratlösung auf eine konzentrierte wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes des Nitroacetonitrils (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* 41, 1050). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). Beginnt bei 108° sich zu zersetzen. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Ligroin; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol in der Wärme. Ziemlich leicht löslich in verd. Alkalien; sehr schwer löslich in kalten konzentrierten Alkalien, reichlicher in der Wärme mit roter bis rotbrauner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe.

**Malonsäure-mono-phenylhydrazid**  $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Malonsäure mit 3 Tln. Phenylhydrazin in verd. Essigsäure auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 2734). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Phenylhydrazinsalz  $C_6H_5N_2 + C_9H_{10}O_3N_2$ . Schmilzt unter Zersetzung bei 141—143°. Leicht löslich in heißem Wasser. Zerfällt bei 200° in Phenylhydrazin, Wasser und  $\beta\beta$ -Malonyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3201).



**Malonsäure-äthylester-phenylhydrazid**  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Malonsäure-äthylester-chlorid (Bd. II, S. 582) und Phenylhydrazin in Äther (MICHAELIS, BURMEISTER, *B.* **25**, 1504). Bei 2-tägigem Stehen von 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Chlormalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 593) (M., B., *B.* **24**, 1800). — Nadeln (aus Äther). F: 90° (M., *B.* **24**, 1800). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Äther, unlöslich in Petroläther (M., B., *B.* **25**, 1503). Beim Lösen in Kali-

lauge entsteht 1-Phenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{-----} NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot CH_2 \cdot CO \end{array}$$
 (Syst. No. 3587) (M., B., *B.* **25**, 1506). Liefert mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) 2.4-Diphenyl-semicarbazid-malonylsäure-(1)-äthylester(?) (S. 285) (M., B., *B.* **24**, 1800; **25**, 1505; BUSCH, Privatmitteilung). Reagiert mit Phenylsenfölganz analog (M., B., *B.* **24**, 1801; **B. **25**, 1505).**

**Malonsäure- $[\alpha$ -phenyl-hydrazid]- $[\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{15}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . Die von MICHAELIS, BURMEISTER, *B.* **25**, 1512 so formulierte Verbindung ist nach VAN ALPHEN, *R.* **43** [1924], 853 als additionelle Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \text{-----} NH$   
$$\begin{array}{c} | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot CH_2 \cdot CO \end{array} + C_6H_5N_2$$
 aufzufassen und demgemäß bei 1-Phenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin (Syst. No. 3587) eingeordnet.

**Malonsäure-bis- $[\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{16}H_{16}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Malonsäure-diäthylester oder besser von Malonsäurediamid mit Phenylhydrazin auf 200° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* **21**, 1241). Beim Erwärmen von Malonsäure-äthylester-phenylhydrazid (s. o.) mit Phenylhydrazin (MICHAELIS, BURMEISTER, *B.* **25**, 1504). Beim Eintröpfeln von 2 g Malonylchlorid (Bd. II, S. 582) in 4,6 g Phenylhydrazin, gelöst in Äther (ASHER, *B.* **30**, 1024). Beim Kochen von Malondihydroxamsäure (Bd. II, S. 591) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1573). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 187° (F., G.), 184° (A.). Nach F., G. leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig; nach M., B. schwer löslich in Alkohol und Benzol.

**$\alpha,\gamma$ -Dinitro- $\alpha,\gamma$ -bis-phenylhydrazono-propan ( $\alpha,\gamma$ -Bis-benzolazo- $\alpha,\gamma$ -dinitropropan)**  $C_{15}H_{14}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von 0,5 g Natrium-1.3-dinitro-propan (Bd. I, S. 117) und 0,5 g Natriumacetat in 10 g Wasser allmählich mit 1,5 g Benzoldiazoniumsulfat (Syst. No. 2193), gelöst in 10 g Wasser (KEPLER, V. MEYER, *B.* **25**, 1712). — Rötlich-gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 173°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig, Chloroform und Äther.

**Bernsteinsäure-bis- $[\beta$ -formyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid],  $\beta,\beta'$ -Di-formyl- $\alpha,\alpha'$ -succinyl-bis-phenylhydrazin,  $\alpha,\alpha'$ -Succinyl-bis- $[\beta$ -formyl-phenylhydrazin]**  $C_{18}H_{18}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CHO) \cdot CO \cdot CH_2]_2$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin (S. 233), gelöst in Benzol, mit Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) (FREUND, WISCHEWANSKY, *B.* **26**, 2496). — Krystalle (aus Alkohol). F: 246—247°. Unlöslich in Äther und Chloroform, löslich in heißem Eisessig und in sehr viel heißem Alkohol.

**Bernsteinsäure-bis- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid],  $\beta,\beta'$ -Diacetyl- $\alpha,\alpha'$ -succinyl-bis-phenylhydrazin,  $\alpha,\alpha'$ -Succinyl-bis- $[\beta$ -acetyl-phenylhydrazin]**  $C_{20}H_{22}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2]_2$ . *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241), gelöst in Benzol, mit Succinylchlorid (F., W., *B.* **26**, 2496). — Blättchen (aus Alkohol). F: 219°. Schwer löslich in Chloroform, leichter in Benzol und Anilin.

**Bernsteinsäure-mono- $[\beta$ -phenyl-hydrazid], Bernsteinsäure-mono-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 1-tägigem Stehen der Lösungen von äquimolekularen Mengen Phenylhydrazin und Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) in absol. Alkohol in der Kälte (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 339). — Nadeln. Schmilzt bei 110—120°, dabei in  $\beta,\beta$ -Succinyl-phenylhydrazin 
$$\begin{array}{c} H_2C-CO \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H-C-CO \end{array} > N \cdot NH \cdot C_6H_5$$
 (Syst. No. 3201) übergehend.

**Bernsteinsäure-äthylester-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei allmählichem Vermischen der äther. Lösungen von 14 g Bernsteinsäure-äthylester-chlorid (Bd. II, S. 613) und 18,5 g Phenylhydrazin (MICHAELIS, HERMENS, *B.* **25**, 2749). — Nadeln. F: 107°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther. — Durch Erwärmen mit verd. Kalilauge und Übersättigen der Lösung mit Salzsäure entsteht das Anhydrid des Bernsteinsäure-mono-phenylhydrazids (s. u.).

**Anhydrid des Bernsteinsäure-mono-phenylhydrazids**  $C_{20}H_{22}O_5N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$ . *B.* Man erwärmt Bernsteinsäure-äthylester-phenylhydrazid (s. o.) mit verd. Kalilauge und übersättigt die Lösung mit Salzsäure (MICHAELIS, HERMENS,

*B.* 25, 2749). — Nadeln. *F*: 137°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Beim Erhitzen auf 179° entsteht  $\beta,\beta$ -Succinyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3201).

**Bernsteinsäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 -]_2$ . *B.* Bei 3—4-stdg. Erwärmen von Bernsteinsäure in 10%iger wäßriger Lösung mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 2734). Aus 1 Mol.-Gew. Succinylehlorid (Bd. II, S. 613) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in äther. Lösung (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2462; BLAISE, *Bl.* [3] 21, 646). Beim Eintragen von 5,5 g Phenylhydrazin in eine Lösung von 2,75 g Thiobernsteinsäureanhydrid  $C_4H_4O_2S$  (Syst. No. 2475) in 20 ccm 90%iger Essigsäure (ZANETTI, *G.* 19, 117). — Blättchen (aus Eisessig). *F*: 208° bis 209° (Fr., G.), 212—212,5° (BÜLOW, *B.* 35, 3690), 217—218° (E. F., P.), 219° (Z.). Der Schmelzpunkt ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig (VORLÄNDER, *A.* 280, 185). Kaum löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (V.). Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge (Z.) und Natronlauge (Bü.).

**Monothiobernsteinsäure-mono-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COSH$ . *B.* Bei 1—2-stdg. Stehen eines Gemisches alkoholischer oder wäßriger Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Thiobernsteinsäureanhydrid  $C_4H_4O_2S$  (Syst. No. 2475) (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 337). — Warzen. Schmilzt gegen 120°, dabei unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff

in die Verbindung 
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot C \equiv N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ H_2C \cdot CO \quad \quad \quad O \end{array}$$
 (Syst. No. 2475) übergehend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol.

**Bernsteinsäure-bis- $[\beta$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\alpha\alpha'$ -Diacetyl- $\beta,\beta'$ -succinyl-bis-phenylhydrazin,  $\beta,\beta'$ -Succinyl-bis- $[\alpha$ -acetyl-phenylhydrazin],  $C_{20}H_{22}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 -]_2$ . *B.* Aus Bernsteinsäure-bis-phenylhydrazid (s. o.), Eisessig und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid (BÜLOW, *B.* 35, 3690). — Krystalle. *F*: 197°. Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, leicht in verd. Kalilauge und in konz. Schwefelsäure.**

**Methylmalonsäure-mono- $[\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, SCHENK, *B.* 41, 3870. — *B.* Durch Auflösen von 1-Phenyl-5-chlor-2,4-dimethyl-pyrazolon-(3)  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \cdot CH_3$  (Syst. No. 3562) in siedendem Wasser (M., RÖHMER, *B.* 31, 3012). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 173—174° (M., R.).

**Äthylmalonsäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthylmalonsäurediamid (Bd. II, S. 645) und Phenylhydrazin bei 220° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1242). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 233°. Schwer löslich in Alkohol.

**Dimethylmalonsäure-mono- $[\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, SCHENK, *B.* 41, 3869. — *B.* Aus 1-Phenyl-3,5-dioxo-2,4,4-trimethyl-pyrazolidin  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \cdot CH_3$  (Syst. No. 3587) durch Lösen in Natronlauge oder öfteres Abdampfen mit Ammoniak (MICHAELIS, RÖHMER, *B.* 31, 3011). — Krystalle (aus Petroläther oder verd. Alkohol). *F*: 178° (M., R.). — Geht beim Erhitzen für sich oder bei gelindem Erwärmen mit Phosphoroxychlorid wieder in das 1-Phenyl-3,5-dioxo-2,4,4-trimethyl-pyrazolidin über (M., R.). —  $NaC_{12}H_{15}O_3N_2 + 2H_2O$ . Blättchen (aus wasserhaltigem Alkohol) (M., SCH.). —  $Pb(C_{12}H_{15}O_3N_2)_2$ . Niederschlag (M., SCH.).

**Dimethylmalonsäure-methylester-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Vermischen einer alkoholischen konzentrierten Lösung  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C$  —  $C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  der Verbindung 
$$\begin{array}{c} \parallel \\ N \text{---} O \text{---} N \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad O \end{array}$$
 (Syst. No. 4647)

unter Kühlung mit einer Mischung von Eisessig und alkoh. Phenylhydrazinlösung, neben einer roten Verbindung  $C_{14}H_{16}O_3N_4$  (PERKIN, *Soc.* 83, 1249; vgl. auch WIELAND, SEMPER, *A.* 358, 44). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 111°; leicht löslich in heißem Benzol, siedendem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Benzol (P.). — Verwandelt sich beim Kochen mit verd. Kalilauge in 1-Phenyl-3,5-dioxo-4,4-dimethyl-pyrazolidin (Syst. No. 3587) (P.).

**Methyläthylmalonsäure-mono- $[\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Auflösen von 1-Phenyl-3,5-dioxo-2,4-dimethyl-4-äthyl-pyrazolidin (Syst. No. 3587) in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure

(MICHAELIS, SCHENK, *B.* **41**, 3873). — Nadeln. F: 149°. — Wird durch wasserentziehende Mittel wieder in das Ausgangsmaterial übergeführt.

**Dipropylmalonsäure - mono - phenylhydrazid**  $C_{15}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben 1-Phenyl-3,5-dioxo-4,4-dipropyl-pyrazolidin (Syst. No. 3587) aus Dipropylmalonsäure-diäthylester (Bd. II, S. 713), Phenylhydrazin und Natriumäthylat (CONRAD, ZART, *B.* **39**, 2287). — Krystalle (aus wäbr. Alkohol). Schmilzt bei 148° unter Kohlendioxydentwicklung. Unlöslich in Petroläther.

**Maleinsäure-amid-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Maleinimid (Syst. No. 3202) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im Wasserbade (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **14** I, 216). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°.

**Citraconsäure-anilid-phenylhydrazid**  $C_{17}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Citraconanil  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C - CO \\ | \\ HC - CO \end{matrix} > N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3202) und Phenylhydrazin (REISSERT, *B.* **21**, 1368; **22**, 2297; vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **246**, 115). — Weiße Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

**Dimethylmaleinsäure-mono-phenylhydrazid, Pyrocinchonsäure-mono-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Das Phenylhydrazinsalz dieser Säure entsteht aus 1 Mol.-Gew. Pyrocinchonsäureanhydrid  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C - CO \\ | \\ CH_3 \cdot C - CO \end{matrix} > O$  (Syst. No. 2476) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] **42**, 68). — Phenylhydrazinsalz  $C_{12}H_{14}O_3N_2 + C_6H_5N_2$ . Krystallinisch. Sehr unbeständig; zerfällt beim Erwärmen leicht unter Bildung von 1-Phenyl-3,6-dioxo-4,5-dimethyl-pyridazintetrahydrid  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C - CO \cdot NH \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  (Syst. No. 3588).

**[d - Camphersäure] - mono - phenylhydrazid**  $C_{16}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von N-Anilino-camphersäureimid  $C_8H_{14} < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3202) mit Natronlauge (CHAPLIN, *B.* **25**, 2566). — Krystalle (aus Chloroform). F: 91—92°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Reduziert FEHLING'sche Lösung in der Wärme.

**[d - Camphersäure] -  $\alpha$  - methylester -  $\beta$  - phenylhydrazid<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{24}O_3N_2 = H_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5) > C(CH_3)_2$ . *B.* Aus [d-Camphersäure]- $\alpha$ -methylester- $\beta$ -chlorid (Bd. IX, S. 754) und Phenylhydrazin (HALLER, BLANC, *C. r.* **141**, 699). — Krystalle. F: 158°. Schwer löslich in Alkohol.  $[\alpha]_D^{25} : +42^\circ 8'$ .

**Phthalsäure - mono - [ $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{21}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch 3—4 stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255) mit Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) auf 180° (HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 289). — Prismen (aus Alkohol). F: 172°. — Zerfällt bei 240—250° in Benzoesäure und  $\alpha, \beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin  $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  (Syst. No. 3591).

**Phthalsäure - mono - [ $\beta$ -phenyl-hydrazid], Phthalsäure - mono - phenylhydrazid**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\beta, \beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin  $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3219) mit 10%iger Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* **16**, 204). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol (HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 267). Man löst äquimolekulare Mengen Phenylhydrazin und Phthalsäureanhydrid gesondert in Chloroform und mischt die Lösungen (DUNLAP, *Am. Soc.* **27**, 1105). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 163° (P.), bei 165° bis 166° (Zers.) (H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Äther (P.), fast unlöslich in Chloroform und Benzol (H.). — Geht beim Schmelzen in  $\beta, \beta$ -Phthalyl-phenyl-

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Camphersäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 745, 749.

hydrazin und  $\alpha,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3591) über (D.; vgl. H.). Wird durch Kochen mit verd. Kalilauge in Phenylhydrazin und Phthalsäure zerlegt; mit konz. Kalilauge entsteht etwas  $\beta,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (P.).

**Phthalsäure-amid-phenylhydrazid, Phthalamidsäure-phenylhydrazid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Bei 4-stdg. Erhitzen von  $\beta,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3219) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 70—80° (HÖRTE, *J. pr.* [2] 35, 280). Man erhitzt äquimolekulare Mengen Phthalamid (Syst. No. 3207) und Phenylhydrazin im Ölbade allmählich auf 120° (DUNLAP, *Am. Soc.* 27, 1103). — Tafeln. Zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern schmilzt zwischen 156° und 185° unter Zersetzung (D.). Es entstehen hierbei unter Entwicklung von Ammoniak  $\alpha,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3591) und  $\beta,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (D.; vgl. H.). Zersetzt sich schon beim Kochen mit verd. Alkohol (H.).

**Phthalsäure-bis-phenylhydrazid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ . B. Bei 3—4-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 150—170° (HÖRTE, *J. pr.* [2] 35, 282). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen  $\beta,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3219) und Phenylhydrazin in Alkohol am Rückflußkühler (H.). — Tafeln. F: 161° (SCHREIBER, *A.* 389 [1912], 151). — Zerfällt beim Aufkochen mit verd. Salzsäure in  $\beta,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin und Phenylhydrazin. Zerfällt bei 160—170° in  $\alpha,\beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3591) und Phenylhydrazin.

**Phenylmalonsäure - nitril - phenylhydrazid, Phenylecyanessigsäure - phenylhydrazid**  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ . B. Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Phenylecyanessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 854) auf 150—200° (HESSLER, *Am.* 39, 76). Entsteht auch bei mehrtägigem Stehen von Phenylecyanessigsäure-äthylester mit überschüssigem Phenylhydrazin (H.). — Krystallkörner (aus absol. Alkohol). F: 224°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

**Phenylmalonsäure-bis-phenylhydrazid**  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 854) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (WISLICEŃ, GOLDSTEIN, *B.* 29, 2603). — Blättchen (aus Alkohol). F: 254°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder durch Kaliumdichromat rotviolett gefärbt.

**Benzylmalonsäure-bis-phenylhydrazid**  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Bei kurzem Erhitzen von Benzylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 869) mit Phenylhydrazin (RUHMANN, MORRELL, *Soc.* 61, 796). — Nadeln (aus Eisessig). F: 242—243°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Alkalien, löslich in heißem Eisessig.

**Diphensäure - mono - phenylhydrazid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Diphensäureanhydrid (Syst. No. 2483) und Phenylhydrazin bei 100° (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 273). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 174° (korr.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform und Äther, reichlich in Alkohol. Löslich in kalter Soda-lösung und Natronlauge. Geht oberhalb 200° in die Verbindung  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3225) über.

**$\alpha$ -Truxillsäure-bis-phenylhydrazid**  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Truxillsäure (Bd. IX, S. 952) mit überschüssigem Phenylhydrazin im Sandbad (LANGE, *B.* 27, 1411). — Nadeln (aus Phenol). F: 320°.

**$\gamma$ -Truxillsäure-bis-phenylhydrazid**  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Durch Erhitzen von  $\gamma$ -Truxillsäure (Bd. IX, S. 956) mit Phenylhydrazin im Sandbad (LANGE, *B.* 27, 1412). — F: 305°. Schwer löslich in Phenol, sonst unlöslich.

**Tricarballysäure - mono - phenylhydrazid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Aus dem Anhydrid der Tricarballysäure (Syst. No. 2620), gelöst in Äther, und Phenylhydrazin (EMERY, *B.* 24, 599). —  $\text{CaC}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ . Krystallpulver.

**Äthantetracarbonsäure - tetrakis - phenylhydrazid**  $C_{30}H_{30}O_4N_8 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Äthantetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 858) oder Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 875) mit Phenylhydrazin (BISCHOFF, *B.* 29, 1290; vgl. RUHEMANN, *B.* 26, 2357). — Krystallpulver. Zersetzt sich bei 255° (R.), bei 269° (B.). Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Benzol (R.), schwer löslich in heißem Aceton (B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Blau übergeht (R.; B.).

**Tetrakis-phenylhydrazid der hochschmelzenden Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure**  $C_{32}H_{34}O_4N_8 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)]_2$ . *B.* Durch Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) Tetraäthylester der hochschmelzenden Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure (Bd. II, S. 863) mit Phenylhydrazin auf 150° (AUWERS, BREDT, *B.* 28, 889). — Nadelchen. Schmilzt oberhalb 280°.

**Tetrakis-phenylhydrazid der niedrigschmelzenden Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure**  $C_{32}H_{34}O_4N_8 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)]_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. des Tetraäthylesters der niedrigschmelzenden Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure (Bd. II, S. 864) mit 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (AUWERS, BREDT, *B.* 28, 886). — Prismen. Schmilzt oberhalb 280°. Sehr wenig löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

#### *Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und Kohlensäure.*

a) Derivate der Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäure  $C_6H_5 \cdot N(CO_2H) \cdot NH_2$ .

**Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester**, [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-ameisensäure-äthylester  $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Zutropfen von Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) zur siedenden Lösung von Phenylhydrazin in viel Äther (RUPE, LABHARDT, *B.* 32, 14 Anm.). Durch Kochen des  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylesters (S. 284) in alkoh. Lösung mit verd. Schwefelsäure (R., L., *B.* 32, 11). — Tafeln. *F.*: 24—25° (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* 40, 1435).  $K_{p15}$ : 157° (R., L.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien außer in Wasser, Petroläther und Ligroin (R., L.). Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung rot (R., L.). — Liefert in salzsaurer Lösung mit Chinon Chinonmono-carbäthoxyphenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : C_6H_4 : O$  (S. 283) (WIL., VE.). Beim Schmelzen mit Acetamid wird 4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \text{---} C(=O) \text{---} O \text{---} C(=O) \text{---} CH_3$  (Syst. No. 4544) gebildet (R., L.). Bei der Einw. von Phosgen auf die ätherische oder benzolische Lösung der Base unter Kühlung entsteht 1.5-Diphenyl-carbohydrazid-dicarbon-säure-(1.5)-diäthylester (S. 313) (R., L.). — Salzsaurer Salz. Krystallinische Krusten (R., L.).

**2-Phenyl-semicarbazid**  $C_7H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge durch Kochen des 2-Phenyl-1-benzal-semicarbazids (S. 281) mit Alkohol und 20%iger Schwefelsäure unter Rückfluß (BUSCH, WALTER, *B.* 36, 1359). Beim Aufkochen von  $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin (S. 277) mit 10%iger Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* 37 I, 621). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). *F.*: 118—119° (B., W.), 120° (P.). Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, sehr schwer in Äther und in Benzol (B., W.; P.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nur bei Zusatz von Kaliumhydroxyd (P.). Reduziert warme FEHLINGSche Lösung (P.). Liefert beim Erhitzen 1-Phenyl-semicarbazid (S. 287) (B., W.) sowie Diphenylurazin  $OC \text{---} \begin{matrix} N(C_6H_5) \text{---} NH \\ | \\ NH \text{---} N(C_6H_5) \end{matrix} \text{---} CO$  (Syst. No. 4131) (ROLLA, *G.* 38 I, 335, 344). Kondensiert sich mit Benzaldehyd zu 2-Phenyl-1-benzal-semicarbazid (P.; B., W.). Liefert mit Benzil in Alkohol in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure 3-Oxo-2.5.6-triphenyl-1.2.4-triazin-dihydrid-(2.3) (Syst. No. 3881) (R.). Beim Kochen mit kristallisierter Ameisensäure entsteht 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3872) (R.). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160—180° erhält man 1-Phenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH \text{---} CO \text{---} NH \text{---} CO$  (Syst. No. 3888) (R.).

—  $C_7H_9ON_3 + HCl$ . Blätter (aus alkoh. Salzsäure). Schmilzt bei 185—186° unter Aufschäumen; leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (B., W.). — Pikrat  $C_7H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 163°; ziemlich löslich in warmem Alkohol (R.). —  $2 C_7H_9ON_3 + Cu(NO_3)_2$ . Blaue Krystalle (aus Wasser). *F.*: 155°; fast unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser (R.).

**4-Äthyl-2-phenyl-semicarbazid**  $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Dithiokohlensäuredimethylester-[4-äthyl-2-phenyl-semicarbazons] (S. 316) mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1376). — Blätter

oder Täfelchen (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus Gasolin). F: 88°. Sehr leicht löslich, auch in kaltem Wasser reichlich. — Lagert sich bei 165—170° langsam in 4-Äthyl-1-phenyl-semicarbazid (S. 288) um.

**2.4-Diphenyl-semicarbazid**  $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* In geringer Menge neben 1.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 288) aus Phenylhydrazin und Phenylisocyanat in essigsaurer alkoholischer Lösung bei 0° (BUSCH, *B.* 42, 4602). In kleiner Menge durch Kochen von 2.4-Diphenyl-1-benzal-semicarbazid (S. 282) mit Alkohol und 20%iger Schwefelsäure (BUSCH, WALTER, *B.* 36, 1361). Durch Kochen von 2.4-Diphenyl-1-acetyl-semicarbazid (S. 285) mit Alkohol und 20%iger Schwefelsäure unter Rückfluß (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1365). Durch Kochen von *N,N'*-Diphenyl-*N*-anilinoformyl-formazan  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) mit Alkohol und 20%iger Schwefelsäure unter Rückfluß (*B.*, *F.*, *B.* 36, 1365). Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Dithiokohlensäuredimethylester-[2.4-diphenyl-semicarbazon] (S. 316) mit Alkohol und verd. Schwefelsäure (*B.*, *F.*, *B.* 36, 1366). — Blätter (aus Alkohol). F: 165,5° (*B.*, *F.*). Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Benzol (*B.*, *W.*). — Beim Erhitzen von 2.4-Diphenyl-semicarbazid auf 170—175° findet vollständiger Übergang in 1.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 288) statt (*B.*, *F.*). 2.4-Diphenyl-semicarbazid wird von salpetriger Säure in *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352) übergeführt (*B.*, *F.*). Liefert mit Phosgen in Benzol-Toluol auf dem Wasser-

bade 1.4-Diphenyl-urazol 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{ ————— } NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$
 (Syst. No. 3888) (*B.*, *F.*). Vereinigt sich mit

Phenylsenföl zu Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureanilid- $\beta$ -thiocarbonsäureanilid (S. 314) (*B.*, *F.*). —  $C_{13}H_{13}ON_3 + HCl$ . Nadelchen (aus alkoh. Salzsäure + Äther). F: 186° (Zers.); unlöslich in kaltem Wasser; wird von heißem Wasser dissoziiert (*B.*, *F.*). —  $2 C_{13}H_{13}ON_3 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (*B.*, *F.*).

**2.4.4-Triphenyl-semicarbazid**  $C_{19}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ . *B.* Durch 12—15stdg. Kochen von 4 g 2.4.4-Triphenyl-1-acetyl-semicarbazid (S. 285) mit 4 g konz. Schwefelsäure, 25 g Wasser und so viel Alkohol, als zur Lösung nötig ist (RUPE, LABHARDT, *B.* 33, 247). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 128°. Unlöslich in Ligroin, Petroläther und Wasser, sonst leicht löslich. — Sulfat. Prismatische Krystalle. F: 98°.

**$\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin**  $C_7H_7N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CN$ . *B.* Aus Phenylhydrazin, gelöst in Wasser, und Bromcyan (Bd. III, S. 39), gelöst in wenig Alkohol, als Hauptprodukt, neben 1-Phenyl-semicarbazid (S. 287) und den Hydrobromiden des *N,N'*-Dianilino-guanidins  $C_6H_5 \cdot N \text{ ————— } NH$  (S. 293) und des Anilino-phenylguanazols 
$$HN : \underset{\cdot}{C} \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot \underset{\cdot}{C} : NH$$
 (Syst. No. 3888)

(PELLIZZARI, *G.* 37 I, 617; 41 I [1911], 55). — Blättchen (aus Alkohol). F: 89°; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther; unlöslich in Säuren (*P.*, *G.* 37 I, 617). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bei Zusatz von Kaliumhydroxyd und warme FEHLINGSche Lösung (*P.*, *G.* 37 I, 618). Beim Kochen mit 10%iger Kalilauge entsteht 2-Phenyl-semicarbazid (S. 276), beim Erhitzen mit Ammoniumhydrosulfid 2-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 278) (*P.*, *G.* 37 I, 621, 622). Reagiert mit Bromcyan in Alkohol bei 60—70° unter Bildung von 2-Cyanimino-1-cyan-benzimid-azolin  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \text{C} : N \cdot CN$  bzw. 2-Cyanamino-1-cyan-benzimidazol

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \text{C} \cdot NH \cdot CN$  (Syst. No. 3567) (PELLIZZARI, GAITER, *G.* 48 II [1918], 152; vgl. *P.*, *G.* 41 I [1911], 57).

***N*-Amino-*N*-phenyl-guanidin**  $C_7H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C : (NH) \cdot NH_2$ . *B.* Ein Gemisch von salzsaurem *N*-Amino-*N*-phenyl-guanidin mit salzsaurem Anilino-guanidin (S. 290) erhält man bei etwa 12stdg. Kochen von 60 g salzsaurem Phenylhydrazin mit 18 g Cyanamid in 300 g Alkohol; man destilliert den größten Teil des Alkohols ab, versetzt mit verd. Salzsäure und bringt durch Abkühlung das salzsaure Anilino-guanidin zur Abscheidung; man dampft das Filtrat ein, löst den sirupartigen Rückstand in Wasser, versetzt tropfenweise mit Benzaldehyd und führt das leicht lösliche salzsaure *N*-Benzalamino-*N*-phenyl-guanidin (S. 282) durch Alkalinitrat in das schwer lösliche Nitrat über; dieses spaltet sich beim Kochen mit angesäuertem Wasser in Benzaldehyd und salpetersaures *N*-Amino-*N*-phenyl-guanidin; man zersetzt das salpetersaure Salz mit Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* 26 II, 181, 185, 188). — Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und in verd. Kalilauge; absorbiert rasch Kohlendioxyd; reduziert in der Wärme FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung; mit Kupfersalzen\* und Kalilauge entsteht eine violette Färbung (*P.*, *G.* 26 II, 188). Das Nitrat liefert in wäbr. Lösung in Gegenwart von etwas Salpetersäure mit Acetaldehyd *N*-Äthylidenamino-*N*-phenyl-guanidin (S. 280) (*P.*, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 521). Eine analoge Verbindung erhält man mit Acetessigester (*P.*, *R.*). —  $C_7H_{10}N_4 + HNO_3$ . Prismen (aus Wasser).

Monoklin prismatisch (NEGRI, *G.* **26** II, 186; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 266). F: 143°; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (P.). — Pikrat  $C_7H_{10}N_4 + C_6H_5O_7N_3$ . Goldgelbe Nadeln. F: 179°; wenig löslich in kaltem Wasser (P.). —  $2 C_7H_{10}N_4 + Cu(NO_3)_2 + 3(?) H_2O$ . Violette Prismen. Verliert ein Teil des Wassers im Exsiccator (P.). —  $2 C_7H_{10}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orange gelbe Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol.

**N-p-Tolyl-N'-[N-amino-N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff**  $C_{15}H_{17}N_5S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  oder **N-[N-Amino-N-phenyl-N'-p-tolyl-guanyl]-thioharnstoff**  $C_{15}H_{17}N_5S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen

von salzsaurem p-Tolyl-thiuret  $HN:C:NH:C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 4445) mit 2 Mol.-

Gew. Phenylhydrazin in wenig Alkohol (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 316). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). — F: 168°. — Gibt mit alkoh. Natron 1-Phenyl-5 oder 3-imino-3 oder 5-[p-tolyl-imino]-1.2.4-triazolidin (Syst. No. 3888). Liefert mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung (S. 282).

**N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[N-amino-N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff**  $C_{16}H_{19}ON_5S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  oder **N-[N-Amino-N-phenyl-N'-[4-äthoxy-phenyl]-guanyl]-thioharnstoff**  $C_{16}H_{19}ON_5S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem [4-Äthoxy-phenyl]-thiuret  $HN:C:NH:C:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 4445) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh.

Lösung, neben einem Isomeren vom Schmelzpunkt 170° (S. 292) (FROMM, VETTER, *A.* **356**, 195; F., *A.* **394** [1912], 272). — Nadeln. F: 168° (F.). — Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung vom Schmelzpunkt 183° (F.).

**2-Phenyl-thiosemicarbazid**  $C_7H_9N_3S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin (S. 277) mit Ammoniumhydrosulfid (PELLIZZARI, *G.* **37** I, 622). — Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 153°; ziemlich löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, sehr schwer in Benzol; verbindet sich leicht mit Aldehyden und Ketonen (P.). — Pikrat  $C_7H_9N_3S + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 145°; schwer löslich in warmem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol (ROLLA, *G.* **38** I, 345).

**4-Methyl-2-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_8H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl.: BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320; BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2331. — *B.* Beim Vermischen der Lösungen von äquimolekularen Mengen Phenylhydrazin und Methylsenfö (Bd. IV, S. 77) in Alkohol (DIXON, *Soc.* **57**, 261; MARCKWALD, *B.* **25**, 3107). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88—89° (D.), 90—91° (M., *B.* **25**, 3107), 91° (B., O., W., *B.* **37**, 2331). Sehr leicht löslich in kaltem Eisessig, Aceton und in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform und Äther (D.; M., *B.* **25**, 3107). Lagert sich beim Erhitzen auf 130° in 4-Methyl-1-phenyl-thiosemicarbazid (S. 294) um (M., *B.* **25**, 3107; B., O., W.). Gibt mit Benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur 4-Methyl-2-phenyl-1-benzal-thiosemicarbazid (S. 283) (B., O., W.). Läßt sich durch Behandlung mit Phosgen und Einw. von  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N$  Alkallauge auf das Reaktionsprodukt in 4-Methyl-2-phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1) (S. 313) überführen, die leicht beim Erhitzen  $HS \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} < \overset{\overset{O}{\parallel}}{N} > C$  in 4-Methyl-1-phenyl-5-thiourazol (bzw. 4-Methyl-1-phenyl-5-mercapto-3.5-endooxy-1.2.4-triazolin, s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3888) übergeht (B., O., *B.* **37**, 2336; vgl. M., *B.* **32**, 1084; B., HOLZMANN, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44** [1910], 226). — Hydrochlorid. Farbloses Krystallpulver. F: 177° (B., O., W.).

**4-Äthyl-2-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. die Angaben im vorangehenden Artikel. — *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenylhydrazin und Äthylsenfö (Bd. IV, S. 123) in alkoh. Lösung bei gelindem Erwärmen (DIXON, *Soc.* **55**, 302). — Prismen (aus Alkohol). F: 121—122°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol.

**2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320; BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2318). — *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen äquimolekularer Mengen von Phenylsenfö und Phenylhydrazin (MARCKWALD, *B.* **25**, 3106). Entsteht selbst bei höherer Temperatur (50°) vorwiegend, neben wenig 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 295) aus Phenylhydrazin und Phenylsenfö in ameisensaurer oder essigsaurer alkoholischer Lösung (BUSCH, *B.* **42**, 4599, 4600). — Blätter. F: 139° (M.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Benzol und Aceton (M.). Unverändert löslich in gelinde erwärmter, alkoholischer Salzsäure (B., *B.* **42**, 4600). Geht beim Erhitzen oder bei kurzem Kochen der alkoh. Lösung mit

einem Tropfen Salzsäure in 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid über (M.), desgleichen bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid (B., H., *B.* 34, 323). Wird von salpetriger Säure ziemlich glatt in Thiocarbanilid übergeführt (B., H., *B.* 34, 323, 331). Gibt mit Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (S. 280) (B., H., *B.* 34, 327, 335). Gibt mit Benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur 2.4-Diphenyl-1-benzal-thiosemicarbazid (S. 283) (B., H., *B.* 34, 324, 331). Beim Schütteln von 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid in Benzol mit überschüssigem Phosgen in Toluol entstehen 1.4-Diphenyl-5-thiourazol (bezw. 1.4-Diphenyl-5-mercapto-3.5-endooxy-1.2.4-triazolin, Formel I) (Syst. No. 3888) und 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Formel II) (Syst. No. 4560) (M.; B., H., *B.* 34, 326; I.  $\text{HS} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}$  II.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{NH}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CO}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5$  B., *B.* 35, 974; B., REINHARDT, LIMPACH, *B.* 42, 4766; NIEDLINGER, ACREE, *Am.* 44 [1910], 226; B., L., *B.* 44 [1911], 566). Beim Eintragen von 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid in eine gekühlte Lösung von Thiophosgen in Benzol entsteht 3-Phenyl-2-phenylimino-5-thion-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) (B., H., *B.* 34, 343). —  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S} + \text{HCl}$ . *B.* Aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid in Benzollösung mit alkoh. Salzsäure (B., *B.* 42, 4601; vgl. B., H., *B.* 34, 322; B., O., W., *B.* 37, 2331). Blättrige Kryställchen. Erweicht bei 160° und schmilzt gegen 170° unter Gasentwicklung; leicht löslich in Alkohol; wird durch Wasser sofort zerlegt (B., *B.* 42, 4601).

**2-Phenyl-4-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{ClS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus Phenylhydrazin und 3-Chlor-phenylsenfö (Bd. XII, S. 606) in alkoh. Lösung (MARCKWALD, *B.* 32, 1083). — F: 120° (M.).

**2-Phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{ClS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — F: 133° (MARCKWALD, *B.* 32, 1084).

**2-Phenyl-4-o-tolyl-thiosemicarbazid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — F: 134° (MARCKWALD, *B.* 32, 1084).

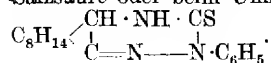
**2-Phenyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von p-Tolylsenfö (Bd. XII, S. 956) und Phenylhydrazin (MARCKWALD, *B.* 25, 3107; DIXON, *Soc.* 61, 1013). — Sintert gegen 150°, dabei in 1-Phenyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 296) übergehend und dann dessen Schmelzpunkt (174°) zeigend (M.; D.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Benzol (M.), leicht in Chloroform und Äther (D.).

**2-Phenyl-4-benzyl-thiosemicarbazid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* 61, 1021 Anm.; BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Beim Erwärmen von Benzylsenfö (Bd. XII, S. 1059) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* 61, 1021). — Prismen (aus Alkohol). F: 115—116°; schwer löslich in kaltem Alkohol (D.).

**2-Phenyl-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus Phenylhydrazin und 2.4-Dimethyl-phenylsenfö (Bd. XII, S. 1122) in alkoh. Lösung (MARCKWALD, *B.* 32, 1084). — F: 145° (M.).

**2-Phenyl-4-benzhydryl-thiosemicarbazid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus Benzhydrylsenfö (Bd. XII, S. 1326) und Phenylhydrazin (WHEELER, *Am.* 26, 356). — Platten (aus Alkohol + Äthylbenzoat). Schwer löslich in Alkohol. Schmilzt bei 178°, wird dann wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 198° unter Zersetzung (Übergang in das nicht analysierte 1-Phenyl-4-benzhydryl-thiosemicarbazid).

**2-Phenyl-4-[campheryl-(3)]-thiosemicarbazid**  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ON}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und [Campheryl-(3)]-senfö (Bd. XIV, S. 16) in Chloroform oder in Äther + wenig Alkohol, neben 1-Phenyl-4-[campheryl-(3)]-thiosemicarbazid (S. 297) und der Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \text{C} = \text{N} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3874) (FORSTER, JACKSON, *Soc.* 91, 1888). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 183°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Petroläther, unlöslich in Alkalien; löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.  $[\alpha]_D^{20}$ : 59.5° (0,3153 g in 25 ccm Chloroform). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure oder beim Umkrystallisieren aus Eisessig entsteht die Verbindung

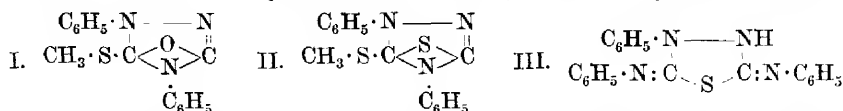




**4.8-Dimethyl-2-phenyl-isothiosemicarbazid**  $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Methyl-2-phenyl-thiosemicarbazid (S. 278) in alkoh.-alkalischer Lösung und Methyljodid (BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2331). — Rötliches Öl. — Liefert mit Benzaldehyd 4.8-Dimethyl-2-phenyl-1-benzal-isothiosemicarbazid (S. 283).

**S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 278) in alkoholisch-alkalischer Lösung und Methyljodid beim Schütteln (BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 327, 335). Das jodwasserstoffsäure Salz (s. u.) entsteht, wenn man 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid in heißem Aceton löst und mit überschüssigem Methyljodid versetzt (MARCKWALD, *B.* 25, 3108). — Prismen (aus Alkohol + Äther), Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 77—78° (B., H.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung erst beim Kochen (B., H.). Wird von Quecksilberoxyd in Äther in der Kälte nicht verändert; beim Kochen in alkoh. Lösung mit Quecksilberoxyd tritt Isonitrilgeruch unter Stickstoffentwicklung auf (B., H.). Mit salpetriger Säure erhält man S-Methyl-N,N'-diphenyl-isothioharnstoff (Bd. XII, S. 460) (B., H.). Addiert Schwefelkohlenstoff unter Bildung des 5-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid-salzes der S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) (S. 315) (B., H.). Gibt mit Benzaldehyd S-Methyl-2.4-diphenyl-1-benzal-isothiosemicarbazid (S. 283) (B., H.). Entwickelt beim Übergießen mit Essigsäureanhydrid Methylmercaptan unter Bildung des 4-Phenyl-2-methyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)-anils

$C_6H_5 \cdot N \text{---} N$   
 $C_6H_5 \cdot N : C \text{---} O \text{---} C \cdot CH_3$  (Syst. No. 4544) (B., H.). Die äther. Lösung liefert mit Phosgen in Toluollösung 1.4-Diphenyl-5-methylmercapto-3.5-endooxy-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4672) (Formel I) (B., H.; B., REINHARDT, LIMPACH, *B.* 42, 4765; B., L., *B.* 44 [1911], 566). Mit Thiophosgen in Äther entsteht 1.4-Diphenyl-5-methylmercapto-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (Formel II) (Syst. No. 4672) (B., H.). Mit Phenylsenföl entsteht unter



Abspaltung von Methylmercaptan 3-Phenyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Formel III) (Syst. No. 4560) (B., H.). —  $C_{14}H_{15}N_3S + HI$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 164°; leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Benzol (M.). —  $2 C_{14}H_{15}N_3S + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene sechsseitige Blättchen (aus salzsaurer alkoholischer Lösung). *F.*: 155° (Zers.); schwer löslich in Alkohol und Wasser (B., H.).

**N-[β,β,β-Trichlor-α-oxy-äthylamino]-N-phenyl-guanidin**, Chloralaminophenyl-guanidin  $C_9H_{11}ON_4Cl_3 = C_6H_5 \cdot N[C(NH) \cdot NH_2] \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . *B.* Das Nitrat entsteht auf Zusatz von 1,64 g Chloralhydrat in wenig Wasser zu einer Lösung von 2 g N-Amino-N-phenyl-guanidin-nitrat (S. 277) in einer geringen Menge warmen Wassers (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 522). —  $C_9H_{11}ON_4Cl_3 + HNO_3$ . Nadelartige Krystalle (aus wenig Wasser). *F.*: 130°. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen in saurer Lösung unter Abspaltung von Salzsäure.

**Acetaldehyd-cyanphenylhydrazon**  $C_9H_9N_3 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot N : CH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Acetaldehyd in eine konzentrierte, mit einem Tropfen Salzsäure versetzte alkoh. Lösung von α-Cyan-phenylhydrazin (S. 277) (ROLLA, *G.* 37 I, 624). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 45°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in warmem Wasser.

**N-Äthylidenamino-N-phenyl-guanidin**, Acetaldehyd-guanylphenylhydrazon  $C_9H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot N[C(NH) \cdot NH_2] \cdot N : CH \cdot CH_3$ . *B.* Das Nitrat entsteht, wenn man durch eine mit etwas Salpetersäure angesäuerte Lösung von N-Amino-N-phenyl-guanidin-nitrat (S. 277) in wenig Wasser bis zum deutlich wahrnehmbaren Überschuss Acetaldehyd leitet (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 521). —  $C_9H_{12}N_4 + HNO_3$ . Weiße Nadelchen. *F.*: 182°. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser. Spaltet sich beim Kochen in saurer Lösung in Acetaldehyd und N-Amino-N-phenyl-guanidin-nitrat.

**2-Phenyl-1-isopropyliden-semicarbazid**, Aceton-[2-phenyl-semicarbazon]  $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. reines Aceton-phenylhydrazon (S. 129) mit verd. Salzsäure (1 Mol.-Gew. HCl) und gibt allmählich 1 Mol.-Gew. gepulvertes Kaliumcyanat hinzu (ARNOLD, *B.* 30, 1016). Man fügt zu einer alkoholischen mit Salzsäure angesäuerten Lösung des 2-Phenyl-semicarbazids (S. 276) die äquimolekulare Menge Aceton (ROLLA, *G.* 38 I, 340). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 140° (A.), 137° (R.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol (A.), schwer löslich in Wasser (R.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Aceton und 2-Phenyl-semicarbazid (A.).

**2-Phenyl-1-isopropyliden-4-benzoyl-semicarbazid, Aceton-[2-phenyl-4-benzoyl-semicarbazon]**  $C_{17}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Acetonphenylhydrazon mit Benzoylisocyanat (Bd. IX, S. 222) in trockenem Benzol (WHEELER, STATHOPOULOS, *Am.* 34, 128). — Farblose Prismen (aus Alkohol). *F:* 139—140°.

**2-Phenyl-1-isopropyliden-thiosemicarbazid, Aceton-[2-phenyl-thiosemicarbazon]**  $C_{16}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH_2) \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Beim Verdunsten einer alkoh. Lösung von 2-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 278) und Aceton in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure (ROLLA, *G.* 38 I, 346). — Farblose Nadeln. *F:* 135°. Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol.

**2,4-Diphenyl-1-isopropyliden-thiosemicarbazid, Aceton-[2,4-diphenyl-thiosemicarbazon]**  $C_{16}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Aceton-phenylhydrazon (S. 129) mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföf (Bd. XII, S. 453) auf 100° (VAHLE, *B.* 27, 1514). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). *F:* 160°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**2-Phenyl-1-isopropyliden-4-benzoyl-thiosemicarbazid, Aceton-[2-phenyl-4-benzoyl-thiosemicarbazon]**  $C_{17}H_{17}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Benzoylisothiocyanat (Bd. IX, S. 222) und Aceton-phenylhydrazon (S. 129) in siedendem absol. Äther (JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 369). — Prismen (aus Alkohol). *F:* 136°. — Geht bei Einw. von Salzsäure oder bei längerem Kochen mit Wasser in 1,3-Diphenyl-1,2,4-triazolthion-(5) (Syst. No. 3876) über.

**Methyläthylketon-[2-phenyl-semicarbazon]**  $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Methyläthylketon-phenylhydrazon (S. 130), Salzsäure und Kaliumcyanat (ARNOLD, *B.* 30, 1017). — Blättchen. *F:* 168°.

**Methyläthylketon-[2,4-diphenyl-thiosemicarbazon]**  $C_{17}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Methyläthylketon-phenylhydrazon mit 1 Tl. Phenylsenföf im zugeschmolzenen Rohr auf 120° (ARNOLD, *B.* 30, 1016). — Nadeln (aus absol. Alkohol). *F:* 174°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

**N-Citrylidenamino-N-phenyl-guanidin, Citral-guanylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{24}N_4 = C_6H_5 \cdot N[C : (NH) \cdot NH_2] \cdot N : CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . *B.* Das Nitrat entsteht, wenn man 6 g N-Amino-N-phenyl-guanidin-nitrat (S. 277) in 30 ccm Wasser löst und 2—3 Tropfen verd. Salpetersäure, dann 5 g Citral (Bd. I, S. 753) und 6 ccm Alkohol zugibt (PELLIZZARI, RICKARDS, *G.* 31 I, 533). —  $C_{17}H_{24}N_4 + HNO_3$ . Krystallinische weiße Masse (aus wenig Alkohol auf Zusatz von Wasser). Fängt bei 110° an zu erweichen und schmilzt gegen 120°. Sehr schwer löslich in Äther und in kaltem Wasser, ziemlich löslich in warmem Wasser, leicht in Benzol und Chloroform, sehr leicht in Alkohol. — Pikrat  $C_{17}H_{24}N_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Schüppchen (aus siedendem Alkohol). *F:* 166—170°. Schwer löslich in Wasser.

**β-Benzal-phenylhydrazin-α-carbonsäureäthylester**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Schütteln einer wäbr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin-α-carbonsäureäthylester (S. 276) mit Benzaldehyd und Natriumacetat (RUPE, LABHARDT, *B.* 32, 11). — Weiße Blättchen (aus verd. Alkohol). *F:* 97—98°.

**β-[2-Nitro-benzal]-phenylhydrazin-α-carbonsäureäthylester**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Erwärmen des salzsauren Phenylhydrazin-α-carbonsäureäthylesters mit 2-Nitro-benzaldehyd in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (R., L., *B.* 32, 12). — Gelbe prismatische Krystalle (aus Alkohol). *F:* 85—86°.

**β-Benzal-phenylhydrazin-α-carbonsäurechlorid**  $C_{14}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot N(COCl) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man löst 30 g Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) in ca. 300 ccm Benzol, fügt 15 g Pyridin zu, gießt allmählich unter Kühlung in 120 g 20%iger Phosgen-Toluollösung und erhitzt 1/2 Stde. auf dem Wasserbade (BUSCH, WALTER, *B.* 36, 1358). — Glänzende Blättchen oder wasserhelle Stäbchen (aus Benzol + Gasolin). *F:* 101—102°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Reagiert mit siedendem Alkohol nur langsam unter Abspaltung von Salzsäure. Liefert mit alkoh. Ammoniak 2-Phenyl-1-benzal-semicarbazid (s. u.).

**2-Phenyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-[2-phenyl-semicarbazon]**  $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von wäbr. Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von β-Benzal-phenylhydrazin-α-carbonsäurechlorid (s. o.) (BUSCH, WALTER, *B.* 36, 1358). Aus 2-Phenyl-semicarbazid (S. 276) und Benzaldehyd in Wasser, am besten bei Gegenwart einer Mineralsäure (PELLIZZARI, *G.* 37 I, 622). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol). *F:* 154° (B., W.; P.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol und warmem Benzol, viel schwerer in Äther (B., W.). — Liefert beim Kochen mit Alkohol und verd. Schwefelsäure 2-Phenyl-semicarbazid (B., W.).

**2.4-Diphenyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-[2.4-diphenyl-semicarbazon]**  $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Benzal-phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (S. 281) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol (BUSCH, WALTER, *B.* **36**, 1360). Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) und siedendem Phenylisocyanat (B., W.). Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid und Benzaldehyd (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1367). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 173°; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther (B., W.). — Wird von alkoh. Eisenchlorid im geschlossenen Rohr bei 125—130° in 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3876) übergeführt (B., W.).

**2.4.4-Triphenyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-[2.4.4-triphenyl-semicarbazon]**  $C_{26}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot N(C_6H_5)_2] \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von 2.4.4-Triphenyl-semicarbazid (S. 277) mit Benzaldehyd in verd. Salzsäure und Zufügen von Natriumacetat (RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 249). — Farblose Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 160—161°. Unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren.

**2-Phenyl-1-[2-nitro-benzal]-semicarbazid, 2-Nitro-benzaldehyd-[2-phenyl-semicarbazon]**  $C_{14}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 1 g 2-Phenyl-semicarbazid und 1 g 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol nach Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure (ROLLA, *G.* **38** I, 339). — Hellgelbe, am Licht rosa werdende Nadelchen. *F.*: 200°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol.

**2-Phenyl-1-[3-nitro-benzal]-semicarbazid, 3-Nitro-benzaldehyd-[2-phenyl-semicarbazon]**  $C_{14}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2-Phenyl-semicarbazid und 3-Nitro-benzaldehyd analog der vorangehenden Verbindung (R., *G.* **38** I, 339). — Hellgelbe Krystallmasse. *F.*: 232°. Unlöslich in Alkohol.

**4-Äthyl-2-phenyl-1-[3-nitro-benzal]-semicarbazid, 3-Nitro-benzaldehyd-[4-äthyl-2-phenyl-semicarbazon]**  $C_{16}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch kurzes Erwärmen von 4-Äthyl-2-phenyl-semicarbazid (S. 276) mit 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1377). — Fast farblose Nadeln. *F.*: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**2-Phenyl-1-[4-nitro-benzal]-semicarbazid, 4-Nitro-benzaldehyd-[2-phenyl-semicarbazon]**  $C_{14}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2-Phenyl-semicarbazid und 4-Nitro-benzaldehyd analog der isomeren 2-Nitroverbindung (ROLLA, *G.* **38** I, 339). — Hellgelbe Nadeln. *F.*: 239°. Ziemlich schwer löslich in warmem, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

**Benzaldehyd-cyanphenylhydrazon**  $C_{14}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Zugabe von etwas überschüssigem Benzaldehyd zu einer warmen, etwas salzsäurehaltigen wäßrigen Lösung von  $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin (S. 277) (PELLIZZARI, *G.* **37** I, 620). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 103°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

**N-Benzalamino-N-phenyl-guanidin, Benzaldehyd-guanylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N[C(NH) \cdot NH_2] \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsauerm N-Amino-N-phenyl-guanidin (S. 277) und Benzaldehyd; man setzt es mit Kaliumnitrat um, zerlegt das erhaltene, pulverisierte, in Wasser suspendierte N-Benzalamino-N-phenyl-guanidin-nitrat mit Kalilauge und extrahiert die Base mit Äther (PELLIZZARI, *G.* **26** II, 183). — Schwach gefärbte Krystalle. *F.*: 133°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Sehr empfindlich, auch in Lösung, gegen Wärme. Beim Kochen mit Kalilauge erfolgt Zerfall in Kohlensäure, Ammoniak und Benzaldehyd-phenylhydrazon. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. —  $C_{14}H_{14}N_4 + HNO_3$ . Nadeln (aus Alkohol oder heißem Wasser). *F.*: 219° (Zers.). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_{14}H_{14}N_4 + C_6H_3O_7N_5$ . Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 242°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol. —  $2 C_{14}H_{14}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Hellgelber krystallinischer Niederschlag. *F.*: 215°. Schwer löslich in Wasser, viel leichter in warmem Alkohol.

**N-p-Tolyl-N'-[N-Benzalamino-N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff**  $C_{22}H_{21}N_5S = C_6H_5 \cdot N(C : NH) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3] \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  oder **N-[N-Benzalamino-N-phenyl-N'-p-tolyl-guanyl]-thioharnstoff**  $C_{22}H_{21}N_5S = C_6H_5 \cdot N[C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3] \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2] \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem N-p-Tolyl-N'-[N-amino-N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff oder N-[N-Amino-N-phenyl-N'-p-tolyl-guanyl]-thioharnstoff (S. 278) beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 317). — Grünlichgelbes Pulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 110°.

**N-[3-Nitro-benzalamino]-N-phenyl-guanidin, 3-Nitro-benzaldehyd-guanyl-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{12}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot N[C(NH) \cdot NH_2] \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Das Nitrat entsteht aus 8 g N-Amino-N-phenyl-guanidin-nitrat (S. 277) und 5,6 g 3-Nitro-benzaldehyd

in Alkohol unter Zusatz von 2—3 Tropfen verd. Salpetersäure (PELLIZZARI, RICKARDS, *G.* 31 I, 531). —  $C_{14}H_{13}O_2N_5 + HNO_3$ . Weiße Nadelchen (aus Alkohol). F: 199° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. — Pikrat  $C_{16}H_{13}O_2N_5 + C_6H_5O_7N_3$ . Goldgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol.

**2-Phenyl-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[2-phenyl-thiosemicarbazon]**  $C_{14}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 278) in wäßriger, schwach salzsaurer Lösung durch Benzaldehyd (PELLIZZARI, *G.* 37 I, 623). — Durchsichtige, an der Luft schnell verwitternde, Krystallbenzol enthaltende Krystalle (aus Benzol). F: 65—70°. Ist bei 100° benzolfrei und schmilzt dann bei 163°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser.

**4-Methyl-2-phenyl-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[4-methyl-2-phenyl-thiosemicarbazon]**  $C_{15}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Methyl-2-phenyl-thiosemicarbazid (S. 278) und Benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur (BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2331). — Farblose Nadeln. F: 151—152°.

**2,4-Diphenyl-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[2,4-diphenyl-thiosemicarbazon]**  $C_{20}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 278) mit Benzaldehyd (BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 331). — Stark glänzende, schwach gelbliche oder farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 171° (BUSCH, Privatmitteilung), zersetzt sich bei 220° unter Aufschäumen (B., H.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Ligroin; unlöslich in wäßriger, löslich in alkoholischer Kalilauge (B., H.). — Wird von Eisenchlorid zu 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazolthion-(5) (Syst. No. 3876) oxydiert (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 89 [1914], 314; vgl. B., H.). — Kaliumsalz. Nadeln. Sintert gegen 180°, ist aber bei 240° noch nicht geschmolzen (B., H.). Wird von Wasser zerlegt (B., H.).

**2-Phenyl-1-[3-nitro-benzal]-thiosemicarbazid, 3-Nitro-benzaldehyd-[2-phenyl-thiosemicarbazon]**  $C_{14}H_{13}O_2N_4S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2-Phenyl-thiosemicarbazid und 3-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas HCl (ROLLA, *G.* 38 I, 345). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 211°.

**4,8-Dimethyl-2-phenyl-1-benzal-isothiosemicarbazid**  $C_{16}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot N[C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH_3] \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus 4,8-Dimethyl-2-phenyl-isothiosemicarbazid (S. 280) und Benzaldehyd (BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2332). — Farblose Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 136—137°.

**S-Methyl-2,4-diphenyl-1-benzal-isothiosemicarbazid**  $C_{21}H_{19}N_3S = C_6H_5 \cdot N[C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5] \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Übergießen von S-Methyl-2,4-diphenyl-isothiosemicarbazid (S. 280) mit Benzaldehyd (BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 339). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Äther.

**Acetophenon-[2-phenyl-semicarbazon]**  $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Man löst 1 g 2-Phenyl-semicarbazid (S. 276) in wenig Alkohol und gibt 0,8 g Acetophenon, dann 1 Tropfen konz. Salzsäure zu (ROLLA, *G.* 38 I, 340). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. Ziemlich löslich in Alkohol.

**Acetophenon-cyanphenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Acetophenon und  $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin (S. 277) in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (R., *G.* 37 I, 626). — Weißes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 67°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

**Acetophenon-guanylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot N[C(NH) \cdot NH_2] \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Das Nitrat entsteht aus 8 g N-Amino-N-phenyl-guanidin-nitrat (S. 277) und 4,5 g Acetophenon in wäßrig-alkoholischer, mit Salpetersäure angesauerter Lösung (PELLIZZARI, RICKARDS, *G.* 31 I, 535). —  $C_{15}H_{16}N_4 + HNO_3$ . Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 181° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. — Pikrat  $C_{15}H_{16}N_4 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 220—221° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol.

**Chinon-mono-carbäthoxyphenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N:C_6H_4:O$ . *B.* Aus dem Hydrochlorid des Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäure-äthylesters (S. 276) in wäßrig-salzsaurer Lösung und einer alkoh. Lösung von Chinon (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* 40, 1435). — Abgestumpfte Prismen von gelber bis chrysoidinähnlicher Farbe mit hellblauem Oberflächenglanz (aus Benzol + Ligroin oder aus Alkohol). F: 96—97°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, leicht in heißem Ligroin, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, etwas schwerer in Äther. Die Lösungen sind orangerot. — Wird von Phenylhydrazin unter Stickstoff-Entwicklung reduziert. Gibt in äther. Lösung mit gepulvertem Kaliumhydroxyd 4-[Carbäthoxy-oxy]-azobenzol (Syst. No. 2112).

**Chinon - bis - cyanphenylhydrazon**  $C_{20}H_{14}N_6 = [C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot N:]_2 C_6H_4$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin (S. 277) und Chinon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure (ROLLA, *G.* 37 I, 628). — Rote, gelb reflektierende Schuppen (aus Alkohol). F: 178°. Leicht explodierbar. Leicht löslich in Äther und Benzol.

**Benzil - mono - cyanphenylhydrazon**  $C_{21}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin und Benzil in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (R., *G.* 37 I, 627). — Hellgelbe Krystallmasse (aus Alkohol). F: 168°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

**Benzil - mono - [2 - phenyl - thiosemicarbazon]**  $C_{21}H_{17}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH_2) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht in zwei Formen, einer farblosen und einer roten, beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzil und 2-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 278) in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (R., *G.* 38 I, 347). Die farblose Form entsteht allein, wenn diese Reaktion ohne Erwärmen oder unter mäßigem Erwärmen durchgeführt wird (R.). — Die farblose Form geht etwas unterhalb 100° in die rote Form über und schmilzt dann bei 185°.

**Salicylaldehyd - cyanphenylhydrazon**  $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin (S. 277) in Alkohol in Gegenwart von etwas Salzsäure (R., *G.* 37 I, 625). — Weiße Masse. F: 132°. Löslich in warmem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Äther.

**N - Salicylalamino - N - phenyl - guanidin, Salicylaldehyd-guanylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot N[C(:NH) \cdot NH_2] \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Das Nitrat entsteht aus 8 g N-Amino-N-phenyl-guanidin-nitrat (S. 277), gelöst in wenig Wasser, und 4,5 g Salicylaldehyd nach Zusatz von 2—3 Tropfen verd. Salpetersäure (PELLIZZARI, RICKARDS, *G.* 31 I, 529). —  $C_{14}H_{14}ON_4 + HNO_3$ . Weiße Blättchen. F: 207—208° (Zers.). Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol. — Pikrat  $C_{14}H_{14}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 254° (Zers.). Löslich in warmem Wasser, leichter in Alkohol. —  $2 C_{14}H_{14}ON_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Kryställchen. F: 220—221°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

**Vanillin-cyanphenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) und  $\alpha$ -Cyan-phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (ROLLA, *G.* 37 I, 625). — Weiße Krystalle. F: 118°. Sehr leicht löslich in Äther und in warmem Alkohol.

**N - Vanillalamino - N - phenyl - guanidin, Vanillin - guanylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N[C(:NH) \cdot NH_2] \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Man bringt 8 g N-Amino-N-phenyl-guanidin-nitrat (S. 277) und 5,7 g Vanillin in wenig, mit Salpetersäure schwach angesäuertem Alkohol zur Kondensation; das erhaltene unreine sirupöse Nitrat des Vanillin-guanylphenylhydrazons führt man in das Pikrat über, indem man es mit viel Wasser vermischt und mit Pikrinsäure versetzt (PELLIZZARI, RICKARDS, *G.* 31 I, 532). — Pikrat  $C_{15}H_{16}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser und in kaltem Alkohol.

**2,4-Diphenyl-1-formyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin (S. 233) mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (VAHLE, *B.* 27, 1516). Beim Kochen von feuchtem  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin, suspendiert in Chloroform, mit Phenylisocyanidichlorid (Bd. XII, S. 447) (FREUND, KÖNIG,

*B.* 26, 2871). Aus 3-Phenyl-1,3,4-oxdiazolon-(2)-anil  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N$  (Syst. No. 4544)  $C_6H_5 \cdot N : C \cdot O \cdot CH$

durch Eindampfen der mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzten, alkoh. Lösung (F., K.). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 164° (F., K.). 171—172° (V.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser (F., K.). Schwache Base (F., K.).

**2,4-Diphenyl-1-formyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{13}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) im geschlossenen Rohr bei 180° (VAHLE, *B.* 27, 1517). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°.

**$\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester**  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) mit der äquimolekularen Menge Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) in Benzol (RUPE, LABHARDT, *B.* 32, 10). — Prismen (aus Benzol). F: 72—73°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Ligroin und Äther, sonst leicht löslich. — Geht oberhalb 100° unter Abspaltung von Alkohol in das

4-Phenyl-2-methyl-1,3,4-oxdiazolon-(5)  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N$  (Syst. No. 4544) über.  
 $OC \cdot O \cdot C \cdot CH_3$

**4-Äthyl-2-phenyl-1-acetyl-semicarbazid**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von BUSCH. — *B.* Aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) bei längerem Erhitzen in Benzol (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1378). — Nadelchen. F: 92°. Sehr wenig beständig. — Wird von heißem Wasser zu  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin, von verdünnter alkoholischer Schwefelsäure zu Phenylhydrazin verseift.

**2.4-Diphenyl-1-acetyl-semicarbazid**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (VAHLE, *B.* 27, 1515). Durch Zusatz von Phenylisocyanat zu einer heißen Lösung von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin in trockenem Benzol (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1365). Durch Einw. von Phenylisocyaniddichlorid (Bd. XII, S. 447) auf feuchtes  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin in Chloroform (FREUND, KÖNIG, *B.* 26, 2872). Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 277) und Acetanhydrid (*B.*, FREY). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 175—176° (V.), 181° (FREUND, K.), 184° (*B.*, FREY). Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (V.).

**2.4.4-Triphenyl-1-acetyl-semicarbazid**  $C_{21}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot N(C_6H_5)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Diphenylcarbamidsäure-chlorid (Bd. XII, S. 428) mit  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) in einem bei 165—175° siedendem Gemisch von Teerkohlenwasserstoffen (RUPE, LABHARDT, *B.* 33, 246). — Krystalle (aus Alkohol oder Teerkohlenwasserstoffen). F: 189°. Leicht löslich in heißem Alkohol, viel schwerer in kaltem, kaum löslich in Wasser; unverändert löslich in konz. Schwefelsäure. — Oxydationsmittel färben die Lösung in konz. Schwefelsäure blau. Beständig gegen verd. Natronlauge. Wird beim Kochen der alkoh. Lösung mit verd. Schwefelsäure zu 2.4.4-Triphenyl-semicarbazid (S. 277) verseift.

**2.4-Diphenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 12—14-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin mit Phenylsenföl im geschlossenen Rohr auf 175—180° (VAHLE, *B.* 27, 1516). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132°. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ähnlich wie bei 2.4-Diphenyl-1-acetyl-semicarbazid (s. o.); unlöslich in verd. Natronlauge.

**2.4-Diphenyl-1-butyryl-semicarbazid**  $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Butyryl-phenylhydrazin (S. 247) mit Phenylisocyanat (V., *B.* 27, 1517). — Nadeln. F: 155°.

**2.4-Diphenyl-1-butyryl-thiosemicarbazid**  $C_{17}H_{19}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Butyryl-phenylhydrazin und Phenylsenföl (V., *B.* 27, 1518). — F: 117—118°.

**2.4-Diphenyl-1-benzoyl-semicarbazid**  $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255) mit Phenylisocyanat (V., *B.* 27, 1518). — Nadeln. F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

**2.4-Diphenyl-1-phenacetyl-semicarbazid**  $C_{21}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Phenacetyl-phenylhydrazin (S. 262) mit Phenylisocyanat (V., *B.* 27, 1518). — Nadeln. F: 144°.

**2.4-Diphenyl-1-phenacetyl-thiosemicarbazid**  $C_{21}H_{19}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Phenacetyl-phenylhydrazin und Phenylsenföl (V., *B.* 27, 1518). — F: 125—126°.

**2.4-Diphenyl-1-cinnamoyl-semicarbazid**  $C_{23}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Cinnamoyl-phenylhydrazin (S. 263) mit Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 155° (V., *B.* 27, 1518). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218—219°. Sehr schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther.

**Oxalsäure-amid- $[\beta$ -carbäthoxy- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man läßt Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) auf Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid (S. 264) einwirken und behandelt das ölige Produkt mit Ammoniak (DŽCEV, *J. pr.* [2] 48, 79). — Krystalle. F: 236°.

**Oxalsäure-amid- $[\beta$ -aminoformyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_9H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man läßt Chlorameisensäure-äthylester auf Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid einwirken und behandelt das ölige Produkt mit Ammoniak, zuletzt bei 170° (D., *J. pr.* [2] 48, 80). — Blättchen. F: oberhalb 300°.

**2.4-Diphenyl-semicarbazid-malonylsäure-(1)-äthylester(?)**  $C_{18}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5(?)$ . So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von BUSCH. — *B.* Aus Malonsäure-äthylester-phenylhydrazid (S. 272) und Phenylisocyanat (MICHAELIS, BURMEISTER, *B.* 24, 1800; 25, 1505). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Beim Lösen in alkoh. Kali entsteht die Verbindung  $C_{16}H_{13}O_3N_3$  (S. 286).

Verbindung  $C_{18}H_{13}O_3N_3$ . *B.* Man löst 2,4-Diphenyl-semicarbazid-malonylsäure-(1)-äthylester(?) (S. 285) in alkoh. Kalilauge und fällt mit verd. Salzsäure (M., B., *B.* 25, 1505). — Krystallwarzen (aus wäßr. Alkohol). Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. *F.*: 166°.

**2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid-malonylsäure-(1)-äthylester(?)**  $C_{18}H_{19}O_3N_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von BUSCH. — *B.* Aus Malonsäure-äthylester-phenylhydrazid und Phenylsenföhl bei längerem Stehen in alkoh. Lösung (M., B., *B.* 24, 1801; 25, 1505). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 141°.

b) Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2H$  und ihre Derivate.

**Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure, [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-ameisensäure,  $\omega$ -Phenyl-carbazinsäure**  $C_7H_5O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2H$ . *B.* Das Phenylhydrazinsalz entsteht beim Sättigen einer kalt gehaltenen Emulsion von 1 Thl. Phenylhydrazin und 10 Thn. Wasser mit Kohlendioxyd (E. FISCHER, *A.* 190, 123). In theoretischer Ausbeute wird das Phenylhydrazinsalz erhalten durch Sättigen einer kalten Lösung von Phenylhydrazin in Äther oder Benzol mit Kohlendioxyd und Waschen des Niederschlags mit wasserfreiem Äther (FREUNDLER, *Bl.* [3] 25, 859). Man erhält das Kaliumsalz aus dem trocknen Phenylhydrazinsalz durch Behandeln mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol (BUSCH, STERN, *J. pr.* [2] 60, 236). — Die freie Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure ist nicht bekannt. Das Kaliumsalz wird durch Mineralsäuren unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt, ebenso bei der Einw. von Alkylhalogeniden und von Acetaldehyd (B., ST.). Versetzt man eine äther. Suspension des Kaliumsalzes mit einer Lösung von Phosgen in Toluol, so entsteht 4-Anilino-

1-phenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \text{---} NH \\ | \\ OC \text{---} N(NH \cdot C_6H_5) \text{---} CO \end{array}$  (Syst. No. 3888) (B., ST.; vgl. B., *B.* 34, 2313). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von alkoh. Kalilauge auf das

Kaliumsalz entsteht das Thiodiazolderivat  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \text{---} NH \\ | \\ SC \text{---} S \text{---} CS \end{array}$  (Syst. No. 4560) (B., ST.).

—  $KC_7H_7O_2N_2$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 243° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., ST.). — Phenylhydrazinsalz  $C_6H_5N_2 + C_7H_5O_2N_2$ . Weißes Krystallpulver. Schmilzt gegen 80° unter Kohlendioxyd-Entwicklung (FR.). Unlöslich in Äther und Benzol (FR.), schwer löslich in Wasser (E. FL.). Die Löslichkeit in Wasser übersteigt nicht 2% (FR.). Sehr beständig in gut geschlossenen Gefäßen auch in Gegenwart von Äther; geht an der Luft unterhalb 20° rasch unter Kohlendioxydverlust in Phenylhydrazin-hydrat (S. 68) über, ohne das Aussehen zu ändern (FR.). Spaltet sich beim Erwärmen im geschlossenen Rohre in Phenylhydrazin und Kohlendioxyd, die sich beim Erkalten wieder vereinigen (FR.). Wird von Säuren und heißem Wasser leicht zersetzt (E. FL.). Reduziert FEHLING'sche Lösung sofort (E. FL.).

**Methylester**  $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther mit einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (HELLER, *A.* 263, 281). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 115—117°. — Liefert beim Erhitzen auf 230—240° 4-Anilino-1-phenyl-urazol

$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \text{---} NH \\ | \\ OC \text{---} N(NH \cdot C_6H_5) \text{---} CO \end{array}$  (Syst. No. 3888) neben Methylalkohol (H.; vgl. BUSCH, *B.* 34, 2311).

**Äthylester**  $C_8H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) auf eine gekühlte Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in der 4—5-fachen Menge Äther (HELLER, *A.* 263, 278; WIDMAN, *B.* 28, 1927). Aus N-Nitroso-N-methyl-urethan (Bd. IV, S. 85) und Phenylhydrazin beim Erwärmen (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* 42, 4876). Aus phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäurem Phenylhydrazin (S. 300) und Chlorameisensäureäthylester in Benzol (WHEELER, DUSTIN, *Am.* 24, 444). — *Darst.* Durch langsames Eintröpfeln der äquimolekularen Menge Chlorameisensäureäthylester in die Lösung von Phenylhydrazin und überschüssigem Pyridin in der vier- bis fünffachen Menge Wasser (BUSCH, HEINRICH, *B.* 33, 458). — Wird beim Umkrystallisieren zunächst aus stark verdünntem Methylalkohol und dann aus Benzol + Ligroin in langen Tafeln oder flachen Nadeln erhalten, die 1 Mol.  $H_2O$  enthalten (WID.). Wird bei 85° wasserfrei (WID.). Schmilzt wasserhaltig bei 76—77° (WH., D.), 79—80° (WID.), wasserfrei bei 82—83° (WID.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in konz. Mineralsäuren (HEL.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt (WID.). — Liefert beim Erhitzen auf

230—240° 4-Anilino-1-phenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \text{---} NH \\ | \\ OC \text{---} N(NH \cdot C_6H_5) \text{---} CO \end{array}$  (Syst. No. 3888) (vgl.

BUSCH, *B.* 34, 2311; *C.* 1901 I, 933) neben Alkohol (HEL., *A.* 263, 282). Bei der Oxydation in Chloroform mit Quecksilberoxyd (HEL.) oder in Eisessig mit Kaliumpermanganat (WID.)

entsteht Benzolazoameisensäureäthylester (Syst. No. 2092). Beim Kochen mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung wird N.N-Diphenyl-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester (S. 303) gebildet (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* **25**, 1081). Reduziert Fehling'sche Lösung beim Erwärmen (HEL.). Reagiert nicht mit Acetaldehyd (BUSCH, STERN, *J. pr.* [2] **60**, 240). Läßt man eine Lösung von 10 g Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester in heißem Benzol in 65–70° g einer auf dem Wasserbad erwärmten 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol einfließen, so erhält man Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (S. 311) (B., HEIN., *B.* **33**, 460; vgl. B., ST.). Läßt man zu einer Lösung von 10 g Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester in siedendem Benzol 20 g einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol tropfen und erwärmt dann noch etwa 15 Minuten zum Sieden, so erhält man 2.4-Diphenyl-carbohydrazid-dicarbonensäure-(1.5)-diäthylester (S. 313) (B., HEIN.); diese Verbindung entsteht auch aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester und Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (B., HEIN.). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 210–215° entsteht 1.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 288) (HEL.).

**Phenylester**  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Chlorameisensäurephenylester (Bd. VI, S. 159) und Phenylhydrazin (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 827). — Nadeln. *F.*: 122–123°. Zersetzt sich bei 200°.

**[2-Oxy-phenyl]-ester, Brenzcatechin-O-carbonsäurephenylhydrazid**  $C_{13}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Brenzcatechincarbonat  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 2742) und Phenylhydrazin (EINHORN, *A.* **300**, 144; Höchster Farb., D. R. P. 92535; *Frdl.* **4**, 1110). — Blättchen. *F.*: 157° (E.). Reduziert Silbernitrat und beim gelinden Erwärmen Fehling'sche Lösung (E.).

**[2-Aminoformyl-phenyl]-ester, Salicylamid-O-carbonsäurephenylhydrazid**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man erwärmt O.N-Carbonylsalicylamid  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO-NH \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 4298) mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Essigsäurezusatz (BOGUSCH, Dissert. [Rostock 1889], S. 38). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 200° unter Wasserabspaltung. — Liefert bei 200° unter Wasserabspaltung eine Verbindung  $C_{14}H_{11}O_3N_3$  (s. bei O.N-Carbonylsalicylamid, Syst. No. 4298). Reduziert Fehling'sche Lösung. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 150°. Ist gegen Salzsäure beständig. Färbt sich in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid rot.

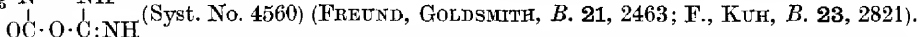
**1-Phenyl-semicarbazid**  $C_7H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) auf die neutralen Salze des Phenylhydrazins in nicht zu verd. Lösung (E. FISCHER, *A.* **190**, 413). Bei gelindem Erwärmen von äquimolekularen Mengen Phenylhydrazin und Harnstoff, unter Ammoniakentwicklung (PELLIZZARI, *G.* **16**, 202). Aus salzsaurem Phenylhydrazin und etwa 2 Mol.-Gew. Harnstoff bei 150–160° (PINNER, *B.* **20**, 2359). Beim Erhitzen einer wäbr. Harnstofflösung mit überschüssigem Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure (JAFFÉ, *H.* **22**, 536; vgl. MILRATH, *M.* **29**, 337, 349; *H.* **56**, 126). Entsteht in geringen Mengen neben 1.5-Diphenyl-carbohydrazid ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2CO$  (S. 292) beim Erhitzen von Urethan (Bd. III, S. 22) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* **53**, 551). Aus N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 583) und Phenylhydrazin (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4876). Beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 2-Phenyl-semicarbazid (S. 276) auf 160°, neben anderen Produkten (BUSCH, WALTER, *B.* **36**, 1360). Entsteht aus 1.5-Diphenyl-carbohydrazid beim Erhitzen mit Wasserstoff (SK., R.). — *Darst.* Man vermischt 50 g Phenylhydrazin mit 37 g 90%iger Essigsäure und 250 g Wasser und fügt langsam eine Lösung von 45 g Kaliumcyanat in 150 g Wasser hinzu (WIDMAN, *B.* **26**, 2613 Anm.). — Blättchen (aus Wasser oder wäbr. Alkohol). *F.*: 172° (PI., *B.* **20**, 2359; SK., R.; WI., ST.), 171–172° (J.), 170° (E. FR.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Ligroin (E. FR.). — Bei 4–5-stdg. Erhitzen auf 160–170° entstehen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Benzol, 1-Phenyl-urazol (Syst. No. 3888)

und 4-Anilino-1-phenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \end{smallmatrix} CO \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO$  (Syst. No. 3888) (PINNER, *B.*

**21**, 1224; vgl. BUSCH, *B.* **34**, 2311; C. 1901 I, 933). Reduziert Fehling'sche Lösung bei gelinder Wärme (E. FR.), sowie Silberlösung (PI., *B.* **20**, 2359). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entsteht Benzolazoameisensäure (Syst. No. 2092), in neutraler Benzolazoameisensäureamid (Syst. No. 2092) (THIELE, *B.* **28**, 2599). Benzolazoameisensäureamid entsteht auch beim Schütteln von 1-Phenyl-semicarbazid mit Eisenchloridlösung (YOUNG, *Soc.* **67**, 1067). 1-Phenyl-semicarbazid wird von rauchender Salzsäure in Kohlendioxyd, Ammoniak und Phenylhydrazin gespalten (E. FR.). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-semicarbazid unter Einleiten von Chlorwasserstoff auf 120° und schließlich auf 140–150° entstehen salzsaures



Phenylhydrazin und etwas 1-Phenyl-urazol (Syst. No. 3888) (Pl., B. 21, 1225). 1-Phenyl-semicarbazid liefert bei Behandlung mit alkalischer Natriumhypochloritlösung Phenylazid (Bd. V, S. 276) und etwas Azobenzol (Syst. No. 2092) (DARAPSKY, B. 40, 3038; J. pr. [2] 76, 454). Wird von salpetriger Säure in 1-Nitroso-1-phenyl-semicarbazid (S. 418) übergeführt (E. Fr.; WID., B. 28, 1925). Beim Kochen der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 1-Phenyl-semicarbazid mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Eisenchlorid entsteht 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. No. 3876) (YOUNG, Soc. 67, 1064). Bildung von analogen Triazolonen durch gemeinschaftliche Oxydation von 1-Phenyl-semicarbazid mit anderen aromatischen Aldehyden: YOUNG, ANNABLE, Soc. 71, 200. Beim Kochen von 1-Phenyl-semicarbazid mit konz. Ameisensäure entsteht 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. No. 3872) (WID., B. 26, 2613). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-semicarbazid mit Benzoylchlorid in Benzol entsteht 1-Phenyl-1-benzoyl-semicarbazid (S. 306) (WID., B. 29, 1951; vgl. YOUNG, ANNABLE, Soc. 71, 252; C. 1898 I, 95). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-semicarbazid mit Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) auf 140—145° entsteht 1-Phenyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-semicarbazid (S. 289) (DUNLAP, Am. Soc. 27, 1097). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-semicarbazid mit Harnstoff auf 150—160° wird 1-Phenyl-urazol gebildet (Fr., B. 20, 2360; B. 21, 1220). Reagiert mit Phosgen in Benzol unter Bildung von 3-Phenyl-2-oxo-5-imino-1.3.4-oxdiazolidin  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$



Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht 1.5-Diphenyl-carbohydrazid (S. 292) (SK., R., Soc. 53, 552). Pharmakol. Eigenschaften: A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, CHEVROTIER, C. r. 135, 187.

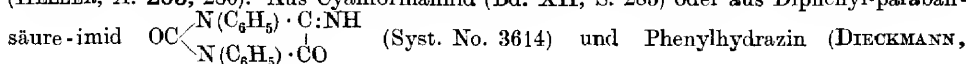
**4-Methyl-1-phenyl-semicarbazid**  $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Phenylhydrazin und Methylisocyanat (Bd. IV, S. 77), gelöst in Äther (DEGNER, v. PECHMANN, B. 30, 649). — Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 154—155°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Quecksilberoxyd in Chloroform oxydiert zu Benzolazo-ameisensäure-methylamid (Syst. No. 2092). FEHLINGSche Lösung erzeugt einen blauschwarzen Niederschlag; beim Erwärmen wird Kupferoxydul ausgeschieden. Salpetrige Säure liefert ein in gelblichen Krystallen krystallisierendes Nitroso-derivat. Wird von konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100° in Kohlendioxyd, Methylamin und Phenylhydrazin gespalten.

**4-Äthyl-1-phenyl-semicarbazid**  $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in verd. Äther (E. FISCHER, A. 190, 109). Durch Erhitzen von 4-Äthyl-2-phenyl-semicarbazid (S. 276) auf 165—170° (BUSCH, FREY, B. 36, 1377). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, A. 190, 110; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 287). F: 151° (E. Fr.). Schwer löslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol (E. Fr.). Viel schwerer löslich als 4-Äthyl-2-phenyl-semicarbazid (S. 276) (B., Fr.). Löst sich in konz. Salzsäure und bildet ein unbeständiges Hydrochlorid (E. Fr.). — Die wäßr. Lösung gibt mit FEHLINGScher Lösung eine blauschwarze Färbung und einen blauschwarzen Niederschlag; beim Erwärmen wird Kupferoxydul abgeschieden (E. Fr.). Zerfällt mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100° in Kohlendioxyd, Phenylhydrazin und Äthylamin (E. Fr.). Die alkoh. Lösung gibt beim Versetzen mit rauchender Salzsäure und konzentrierter wäßriger Natriumnitritlösung 1-Nitroso-4-äthyl-1-phenyl-semicarbazid (Syst. No. 2067) (E. Fr.).

**4-Camphelyl-1-phenyl-semicarbazid**  $C_{16}H_{25}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3)_4$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Camphelylisocyanat (Bd. XII, S. 17) und Phenylhydrazin (ERRERA, G. 23 II, 517). — F: 67—69°. Sehr leicht löslich in den üblichen Mitteln.

**4-Bornyl-1-phenyl-semicarbazid**  $C_{17}H_{25}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3)_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und Bornylisocyanat (Bd. XII, S. 49) in Benzol (FORSTER, ATTWELL, Soc. 85, 1191). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 140° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Wasser. — Die alkoh. Lösung reduziert ammoniakalisches Silbernitrat leicht in der Kälte, FEHLINGSche Lösung langsam beim Erwärmen.

**1.4-Diphenyl-semicarbazid**  $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Phenylhydrazin und Phenylisocyanat, (Bd. XII, S. 437) ohne Lösungsmittel (KÜHN, B. 17, 2884), in Äther (FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 2464; BUSCH, FREY, B. 36, 1369), in Alkohol oder Benzol (BU., B. 42, 4599, 4602). Aus 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Phenylharnstoff (Bd. XII, S. 346) beim Erhitzen (SKINNER, RUHEMANN, Soc. 53, 552). Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 2.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 277) auf 170—175° (BU., F., B. 36, 1368; vgl. BU., WALTER, B. 36, 1361). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure-äthylester (S. 286) in äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 210—215° (HELLER, A. 263, 280). Aus Cyanformanilid (Bd. XII, S. 285) oder aus Diphenyl-paraban-



KÄMMERER, *B.* 38, 2982, 2985). — Beim Erwärmen von dimerem Phenylisocyanat

$C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3587) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (D., KÄ., *B.* 38, 2985 Anm. 3). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 176° (Bu., SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 263 Anm.; D., KÄ.). — Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther (KÜHN; SK., R.). — Gibt die BÜLOWsche Reaktion (Bu., FREY). Bei der Oxydation in alkoh. Lösung durch Eisenchlorid in der Kälte entsteht Benzolazameisensäure-anilid (Syst. No. 2092) (BUSCH, BECKER, *B.* 29, 1691). Beim Hinzufügen der äquimolekularen Menge wäßr. Natriumnitrits zu einer alkoholischen salzsauren Lösung des 1.4-Diphenyl-semicarbazids bei ca. 10° entsteht 1-Nitroso-1.4-diphenyl-semicarbazid (S. 418) (Br., BE., *B.* 29, 1691; vgl. dazu E. FISCHER, *A.* 190, 113; WIDMAN, *B.* 28, 1925). 1.4-Diphenyl-semicarbazid reagiert nicht mit Benzaldehyd (Br., FREY, *B.* 36, 1368). Beim kurzen Aufkochen mit überschüssiger höchstkonzentrierter Ameisensäure entsteht 1.4-Diphenyl-1-formyl-semicarbazid (S. 305); bei Verwendung verdünnter Ameisensäure entstehen  $\beta$ -Formylphenylhydrazin (S. 233), Anilin und Kohlendioxyd (Bu., SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 263). Gibt mit Acetanhydrid 1.4-Diphenyl-1-acetyl-semicarbazid (S. 305) (VAHLE, *B.* 27, 1516; Br., FREY).

1-Phenyl-4-o-tolyl-semicarbazid  $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus o-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 812) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (H. RICHTER, Dissert. [Basel 1893], S. 31). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°.

1-Phenyl-4-[3.5-dinitro-2-oxy-phenyl]-semicarbazid  $C_{13}H_{11}O_6N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ . *B.* Das Phenylhydrazinsalz entsteht beim Stehen einer mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin versetzten äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. 3.5-Dinitro-2-oxyphenylisocyanat (Bd. XIII, S. 397); man zerlegt das Phenylhydrazinsalz durch Kochen mit Alkohol oder durch Behandeln mit konz. Salzsäure (RUDOLF, *J. pr.* [2] 48, 436). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig durch Wasser). Schmilzt bei 202–203° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Phenylhydrazinsalz  $C_6H_5N_3 + C_{13}H_{11}O_6N_5$ . Orangefarbene Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 130°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol, Petroläther, Wasser.

1-Phenyl-4-[ $\beta$ -phenyl-äthyliden]-semicarbazid bezw. 1-Phenyl-4-styryl-semicarbazid  $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Styrylisocyanat (Bd. XII, S. 1188) und Phenylhydrazin in Benzol (FORSTER, *Soc.* 95, 439). — Nadeln (aus Aceton). F: 221° (Zers.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, Alkohol, löslich in siedendem Aceton.

1-Phenyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-semicarbazid  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 1-Phenyl-semicarbazid und 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) auf 140–145° (DUNLAP, *Am. Soc.* 27, 1097). — Nadeln (aus Eisessig). F: 191–192° (Zers.). Färbt sich vor dem Schmelzen gelb. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst unlöslich. — Gibt beim Erhitzen auf 180–185° Phthalimid (Syst. No. 3207),  $\beta, \beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No.

3219) und  $\alpha, \beta$ -Phthalyl-phenylhydrazin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3591).

4.4'-[asymm.-m-Toluylen]-bis-[1-phenyl-semicarbazid]  $C_{21}H_{22}O_2N_6 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CH_3$ . *B.* Aus [asymm.-m-Toluylen]-di-isocyanat (Bd. XIII, S. 138) und Phenylhydrazin in Äther (SNAPE, *Chem. N.* 77, 162). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 203°. Schwer löslich in Alkohol, sonst unlöslich. Gibt mit Kupfersulfat eine weinrote Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Grün umschlägt.

4.4'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[1-phenyl-semicarbazid]  $C_{26}H_{20}O_2N_6 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 -]_2$ . *B.* Aus [Diphenylen-(4.4')]-di-isocyanat (Bd. XIII, S. 230) und Phenylhydrazin in Äther (SNAPE, *Chem. N.* 77, 162). — Unlösliches weißes Pulver. Gibt mit Kupfersulfat eine braune Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Grün umschlägt.

O-Äthyl-1-phenyl-4-benzoyl-isosemicarbazid  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5) : N \cdot CO \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* 27, 268). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Krystallisiert aus Alkohol unverändert. Geht beim Erhitzen auf 140° sowie beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit einigen Tropfen Phenylhydrazin in 3-Äthoxy-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3833) über.

**$\beta$ -Cyan-phenylhydrazin**  $C_7H_7N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CN$ . *B.* Beim Einleiten von Chloreyan (Bd. III, S. 38) oder Bromcyan unter Kühlung in eine äther. Lösung von Phenylhydrazin; man verdunstet die abfiltrierte Lösung an der Luft (PELLIZZARI, TRIVOLI, *G.* 22 I, 226; vgl. *P.*, *G.* 37 I, 619, 620). — Öl. Sehr unbeständig. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther (*P.*, *T.*). Verbindet sich mit Chlorwasserstoff (*P.*, *T.*). — Polymerisiert sich beim Erwärmen leicht zu dem Anilino-phenyl-guanazol

$C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$   
 $HN : \overset{\cdot}{C} : N(NH \cdot C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{C} : NH$  (Syst. No. 3888) (*P.*, *T.*, *G.* 22 I, 231; *P.*, *G.* 41 I [1911], 55).

Dieses entsteht auch beim Behandeln des Hydrochlorids des  $\beta$ -Cyan-phenylhydrazins in alkoh. Lösung mit alkoh. Ammoniak (*P.*, *T.*; *P.*, *G.* 41 I [1911], 55). Beim Lösen des Hydrochlorids in Wasser erfolgt Zersetzung unter Bildung von 1-Phenyl-semicarbazid (*S.* 287) (*P.*, *T.*). Mit alkoh. Schwefelammonium liefert das Hydrochlorid 1-Phenyl-thiosemicarbazid (*S.* 294) (*P.*, *T.*). — Hydrochlorid. Pulver. Unlöslich in Äther, Benzol, schwer löslich in Chloroform, leicht in Alkohol (*P.*, *T.*). — Pikrat  $C_7H_7N_3 + C_6H_5O_3N_3$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 198° (Zers.); sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther (*P.*, *T.*).

**Anilino-guanidin**  $C_7H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2)_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben dem des *N*-Amino-*N*-phenyl-guanidins (*S.* 277) bei 12-stdg. Kochen von 18 g Cyanamid (Bd. III, S. 74) mit 60 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 300 g Alkohol (PELLIZZARI, *G.* 21 I, 333; 26 II, 181). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin-hydrochlorid mit Guanidincarbonat auf 180° (*P.*, *G.* 21 I, 335). — Das freie Anilino-guanidin ist sehr unbeständig (*P.*, *G.* 21 I, 333). — Beim Kochen des Hydrochlorids mit Ameisensäure, zweckmäßig in Gegenwart von Natriumformiat, entsteht 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid

$C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$   
 $HC = N \text{---} \overset{\cdot}{C} : NH$  (Syst. No. 3872) (CUNEO, *G.* 29 I, 15). Wird das Hydrochlorid mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumcarbonat etwa 1 Stde. auf etwa 150° erhitzt, so erhält man *α,α'*-Oxalyl-bis-[ $\beta$ -guanyl-phenylhydrazin] (*S.* 307); bei 18-stdg. Erhitzen auf 150–160° entsteht 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid (*C.*, *G.* 29 I, 104, 105). Beim Kochen einer wäßr. Lösung des Hydrochlorids mit 1 Tl. Cyanamid entsteht Phenyl-guanazol

$C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$   
 $HN : \overset{\cdot}{C} : NH \cdot \overset{\cdot}{C} : NH$  (Syst. No. 3888) (*P.*, *G.* 21 II, 144). Kocht man das Hydrochlorid mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumcarbonat, so entsteht 6-Oxo-2-phenylhydrazono-4-methyl-pyrimidintetrahydrid

$HC < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot NH \\ CO \text{---} NH \end{smallmatrix} > C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3588) (*P.*, *G.* 21 I, 336; *P.*, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 515). —  $C_7H_{10}N_4 + HCl$ . Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 226°; leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol (*P.*, *G.* 21 I, 334). —  $C_7H_{10}N_4 + HNO_3$ . Nadeln. *F.*: 178°; schwer löslich in kaltem Alkohol und in Wasser (*P.*, *G.* 26 II, 193). — Acetat  $C_7H_{10}N_4 + C_6H_5O_2$ . Schmilzt bei 195° unter Zersetzung; sehr leicht löslich (*P.*, *G.* 21 I, 335). — Carbonat  $2 C_7H_{10}N_4 + H_2CO_3 + H_2O$ . Schuppen (aus Alkohol) (*P.*, *G.* 21 I, 334). — Pikrat  $C_7H_{10}N_4 + C_6H_5O_3N_3$ . Orangefarbene Nadelchen. *F.*: 193°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (*P.*, *G.* 26 II, 194). —  $2 C_7H_{10}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelber krystallinischer Niederschlag (*P.*, *G.* 21 I, 334).

***N,N'*-Anilino-*N,N'*-diphenyl-guanidin**  $C_{19}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) in siedendem Benzol (SCHALL, *J. pr.* [2] 64, 272 Anm.; BUSCH, *B.* 38, 858; vgl. WESSEL, *B.* 21, 2272; W. MARCKWALD, WOLFF, *B.* 25, 3117; SCHALL, *J. pr.* [2] 64, 268; BUSCH, ULMER, *B.* 35, 1748). Bei der Einw. von Bleioxyd auf eine alkoh. Lösung von *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 394) und Phenylhydrazin (L. MARCKWALD, Dissert. [Berlin 1888], S. 39; vgl. W. MA., W., *B.* 25, 3116). Beim Kochen von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (*S.* 295) oder von 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (*S.* 278) mit Anilin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Bleioxyd (W. MARCKWALD, WOLFF, *B.* 25, 3116). — *Darst.* Man trägt trocknes Quecksilberoxyd oder Bleioxyd in kleinen Portionen in eine zum Sieden erhitzte Lösung von 20 g *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff in  $\frac{1}{2}$  l trockenem Benzol so lange ein, als Schwärzung erfolgt, filtrierte ab, versetzt das noch heiße Filtrat mit 10 g Phenylhydrazin, destilliert das Benzol bis auf 50 ccm ab und läßt erkalten (BUSCH, *B.* 38, 858). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 160° (W. MA., W.; B.). Ziemlich löslich in Benzol und Toluol, schwer in Alkohol und Äther (W. MA., W.). Färbt sich beim Stehen an der Luft rötlich (W. MA., W.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht neben Ammoniak, Benzol

$C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$   
 $C_6H_5 \cdot N : \overset{\cdot}{C} : N(C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3888)  
 und Phenylhydrazin Tetraphenylguanazol  
 (W. MA., W., *B.* 25, 3119; vgl. SCHALL, *J. pr.* [2] 64, 268; B., ULMER). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Quecksilberoxyd entsteht Benzolazoameisensäure-[*N,N'*-diphenyl-amidin]

$C_6H_5 \cdot N : N : C : (N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (W. MA., W.). N''-Anilino-N-N'-diphenyl-guanidin gibt beim Kochen der alkoh. Suspension mit 40%iger Formaldehydlösung 1.4-Di-

phenyl-3-phenylimino-1.2.4-triazolidin  $C_6H_5 \cdot N \text{---} \text{---} \text{---} NH$  (Syst. No. 3871) (B.,

MEHRTENS, B. 38, 4054; MERCK, D. R. P. 161235; C. 1905 II, 181). Bei kurzem Erhitzen mit Benzaldehyd auf 160° entsteht 1.4.5-Triphenyl-3-phenylimino-1.2.4-triazolidin (Syst. No. 3875) (MERCK, D. R. P. 161235). N''-Anilino-N-N'-diphenyl-guanidin liefert beim Erhitzen mit 90%iger Ameisensäure im geschlossenen Rohr auf 175° 1.4-Diphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin

(Nitron) (Formel I) (Syst. No. 4013)  $C_6H_5 \cdot N \text{---} \text{---} \text{---} N$   $C_6H_5 \cdot N \text{---} \text{---} \text{---} N$   
(B.; MERCK, D. R. P. 159692; C. 1905 I, 1120). Ähnlich entsteht I.  $HC \text{---} \text{---} \text{---} C$  II.  $CH_3 \text{---} \text{---} \text{---} C$   
beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf

dem Wasserbade 1.4-Diphenyl-5-methyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin (Formel II) (Syst. No. 4013) (B., MEH., B. 38, 4062). — Pikrat  $C_{19}H_{13}N_4 + C_6H_5O_3N_3$ . Gelbe Nadelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 183°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser (W. MA., W.). —  $2 C_{19}H_{13}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelber, schnell grünlich werdender Niederschlag. Leicht löslich in absol. Alkohol (W. MA., W.).

N''-Anilino-N-methyl-N-N'-diphenyl-guanidin  $C_{20}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C : N \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Man versetzt die alkoh. Lösung des 1.4-Diphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin-jodmethylats der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4013) mit Natronlauge, verdünnt mit viel Wasser und behandelt das ausgeschiedene rote Öl in äther. Lösung mit Schwefelwasserstoff (BUSCH, MEHRTENS, B. 38, 4057). — Nadeln (aus Alkohol oder aus Benzol + Petroläther). F: 96—97°. Leicht löslich in Benzol, Äther, schwerer in Alkohol. Die alkoh. Lösung färbt sich bald rot.

N''-Anilino-N-phenyl-N'-p-tolyl-guanidin  $C_{20}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C : (N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus Phenylhydrazin und Phenyl-p-tolyl-carbodiimid (Bd. XII, S. 955) (BUSCH, MEHRTENS, B. 38, 4066). — Nadeln (aus wenig Benzol + Petroläther). F: 184—185°.

N''-Anilino-N-N'-di-p-tolyl-guanidin  $C_{21}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C : (N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Phenylhydrazin und N-N'-Di-p-tolyl-guanidin (Bd. XII, S. 943) bei 160° (SCHALL, J. pr. [2] 61, 445). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Di-p-tolyl-carbodiimid (Bd. XII, S. 955) im Kohlendioxyd- oder im Wasserstoffstrom (SCHALL, J. pr. [2] 61, 445; vgl. WESSEL, B. 21, 2274). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—170° (SCHALL). — Oxydiert sich in siedendem Alkohol an der Luft, schneller in Gegenwart von Quecksilberoxyd zu Benzolazoameisensäure-[N-N'-di-p-tolyl-aminid]  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C : (N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) (SCHALL). Gibt in Alkohol beim Kochen mit 40%iger Formaldehydlösung 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-p-tolylimino-1.2.4-triazolidin

$C_6H_5 \cdot N \text{---} \text{---} \text{---} NH$  (Syst. No. 3871) (MERCK, D. R. P. 161235; C. 1905 II,

181; BUSCH, MEHRTENS, B. 38, 4068). Beim Erhitzen mit  $C_6H_5 \cdot N \text{---} \text{---} \text{---} N$  Ameisensäure (D: 1,2) im Autoklaven auf 170° entsteht  $HC \text{---} \text{---} \text{---} C$  1-Phenyl-4-p-tolyl-3.5-endo-p-tolylimino-1.2.4-triazolin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4013) (MERCK, D. R. P. 159692; C. 1905 I, 1120).

N''-Anilino-N-N'-diphenyl-N-benzyl-guanidin  $C_{26}H_{24}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C : (N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Man versetzt die alkoh. Lösung des 1.4-Diphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin-chlorbenzylats (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4013) mit Natronlauge und behandelt das Reaktionsprodukt in Benzol mit Schwefelwasserstoff (BUSCH, MEHRTENS, B. 38, 4060). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 153° zu einem roten Öl. Rötet sich auch an der Luft rasch.

N-Phenyl-N'-anilinoanilthioharnstoff  $C_{14}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen. B. Beim kurzen Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylthiuret  $HN : C \text{---} \text{---} \text{---} S$  (Syst. No. 4445) mit 2 Mol.-Gew. Phenyl-

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von FANTL, SILBERMANN, A. 467, 277, 284.

hydrazin in wenig Alkohol zum Sieden, neben geringen Mengen einer isomeren Verbindung (FROMM, VETTER, *A.* **356**, 192). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167°. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure oder mit Alkohol und Natronlauge Diphenylguanazol

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{NH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$$

(Syst. No. 3888).

**N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-anilino**guanyl-thioharnstoff  $C_{16}H_{19}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (bezw. desmotrope Formen) oder **[N'-Anilino-N-(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff**  $C_{16}H_{19}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$  (bezw. desmotrope Formen). **B.** Beim Erhitzen von salzsaurem **[4-Äthoxy-phenyl]-thiuret**  $HN : C = NH - C : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 4445) mit 2 Mol.-Gew.

Phenylhydrazin in alkoh. Lösung, neben einem Isomeren vom Schmelzpunkt 168° (S. 278) (FROMM, VETTER, A. 356, 194; F., A. 394 [1912], 272). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (Zers.) (F.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge in alkoh. Lösung das bei 134° schmelzende Phenyl-[4-äthoxy-phenyl]-guanazol (Syst. No. 3888) (F., V.; F.).

15-Diphenyl-carbohydrazid  $C_{15}H_{14}ON_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2CO$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Phosgen, gelöst in Toluol, in eine gut gekühlte äther. Lösung von Phenylhydrazin (HELLER, A. 263, 277). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Urethan (Bd. III, S. 22) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, neben geringen Mengen 1-Phenyl-semicarbazid (S. 287) (SKINNER, RUHEMANN, Soc. 53, 551; FREUND, KUH, B. 23, 2831). Beim Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Phenylhydrazin (SK., R.; ODDO, R. A. L. [5] 12 I, 437)<sup>1</sup>). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-semicarbazid mit Phenylhydrazin (SK., R.). Bei mehrstündigem Erhitzen des Phenylhydrazinsalzes der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure (S. 293) im geschlossenen Rohr auf 100°, neben anderen Produkten (E. FISCHER, B. 22, 1935; HELLER, A. 263, 271). — *Darst.* Man erhitzt 25 g Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) mit 50 g Phenylhydrazin 1 Stde. auf 160—170°; statt Diphenylcarbonat kann Guajacalcarbonat (Bd. VI, S. 776) verwendet werden (CAZENEUVE, MOREAU, C. r. 129, 1256). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 163° (HE.), 163—164° (E. FL.), 168—169° (ODDO), 169—170° (C., M.)<sup>2</sup>). Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol (SK., R.; HE.), Aceton und Eisessig (HE.). Bildet mit Alkoholen unbeständige Additionsprodukte (CAZENEUVE, C. r. 132, 341; BL. [3] 25, 453). — Diphenylcarbohydrazid wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge durch Luftsauerstoff zu Benzolazoameisensäure-phenylhydrazid (Diphenylcarbazon, Syst. No. 2092) bzw. dessen Alkalisalzen oxydiert (E. FISCHER, B. 22, 1935; HELLER, A. 263, 274; CAZENEUVE, C. r. 130, 1478; BL. [3] 23, 593). Beim Mischen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbohydrazid mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Kupferacetat wird das Kupferoxydulsalz des Diphenylcarbazon erhalten; in analoger Weise entsteht mit Quecksilberacetat das Quecksilberoxydulsalz des Diphenylcarbazon (C., BL. [3] 23, 596, 597). Auch bei der Oxydation von Diphenylcarbohydrazid in alkoh. Lösung durch Braunstein, Quecksilberoxyd (HELLER, A. 263, 275), Bleidioxyd (CAZENEUVE, C. r. 130, 1478; BL. [3] 23, 592) entstehen die Salze des Diphenylcarbazon. Einw. von Chromsäure auf Diphenylcarbohydrazid: C., BL. [3] 25, 758; MOTLIN, BL. [3] 31, 296. Gibt man eine heiße alkoholische Lösung von Diphenylcarbohydrazid zu einer siedenden wäßrigen Lösung von 4 Mol.-Gew. Silberacetat, so erhält man das betainartige Anhydrid des 2,3-Diphenyl-5-oxy-tetrazoliumhydroxyds der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4110) (CAZENEUVE, C. r. 132, 412; BL. [3] 25, 377; BAMBERGER, B. 44 [1911], 3744, 3748; B., PADOVA, ORMEROD, A. 446 [1926], 263). Beim Erhitzen von Diphenylcarbohydrazid mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) und Pyridin in Benzollösung auf dem Wasserbade entsteht 4-Anilino-1-phenyl-urazol

$$\begin{array}{c} \text{C} = \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad \quad | \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{O} \end{array}$$

$C_6H_5 \cdot N$  — — — — —  $NH$

$\text{OC}-\text{N}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO}$  (Syst. No. 3888) (Busch, *C.* 1901 I, 935). Erhitzt man Diphenylcarbohydrazid mit Phosgen im geschlossenen Rohr auf 100°, so bildet sich 3-Phenyl-2-oxo-5-phenylhydrazono-1.3.4-oxdiazolidin
 
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}-\text{NH} \\ | \\ \text{OC}-\text{O}-\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 (Syst. No. 4560) (Fr., K.). Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht 1-Phenyl-semicarbazid (S. 287) (Sk., R.). — Verwendung von Diphenylcarbohydrazid zum Nachweis von Kupfer, Quecksilber, Ferri-

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von NOLLER, *Am. Soc.* 52, 1132.

<sup>2)</sup> Nach NOLLER, *Am. Soc.* **52** [1930], 1132 sind die für die Schmelzpunktbestimmungen des 1.5-Diphenyl-carbohydrazids verwendeten Präparate nicht einheitlich gewesen; reines 1.5-Diphenyl-carbohydrazid schmilzt bei 175—175,5° (korrr.).

verbindungen, Chromsäure: CAZENEUVE, *Bl.* [3] 23, 701. Verwendung als Indicator bei der Bestimmung von Kupfer: ODDO, *R. A. L.* [5] 12 I, 435, von Quecksilber: O., *G.* 39 I, 666, und von Blei: ODDO, BERETTA, *G.* 39 I, 671.

$C_{13}H_{14}ON_4 + HCl$ . Krystalle. F: 125° (Zers.); unlöslich in Wasser und Äther, löslich in heißem Alkohol; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 25, 757).

Salze mit organischen Säuren: CAZENEUVE, *C. r.* 132, 341; *Bl.* [3] 25, 450. — Formiat  $C_{13}H_{14}ON_4 + CH_2O_2$ . Krystalle. F: 164° (Zers.). — Acetat  $C_{13}H_{14}ON_4 + C_2H_4O_2$ . Nadeln. Schmilzt, schnell erhitzt, bei 98°. — Propionat  $C_{13}H_{14}ON_4 + C_3H_6O_2$ . — Butyrat  $C_{13}H_{14}ON_4 + C_4H_8O_2$ . — Isovalerianat  $C_{13}H_{14}ON_4 + C_5H_{10}O_2$ . — Oxalat  $2C_{13}H_{14}ON_4 + C_2H_2O_4$ . — Pikrat  $C_{13}H_{14}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Rote Krystalle.

Verbindung mit Mercurichlorid  $C_{13}H_{14}ON_4 + HgCl_2$ . Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 135°, ohne zu schmelzen; unlöslich in Wasser (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 555).

**2.5-Diphenyl-1-benzal-carbohydrazid**  $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Benzal-phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (S. 281) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol (BUSCH, WALTER, *B.* 36, 1361). — Nadeln. F: 206° bis 207°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, leicht in Chloroform.

**N,N'-Dianilino-guanidin**  $C_{13}H_{15}N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man läßt auf Phenylhydrazin in äther. Lösung Bromcyan (Bd. III, S. 39) unter Eiskühlung einwirken, wobei sich  $\beta$ -Cyan-phenylhydrazin (S. 290) und Phenylhydrazinhydrobromid bildet; fügt man nun zu dem Reaktionsgemisch Alkohol, verjagt den Äther durch Erhitzen und kocht, so verbinden sich  $\beta$ -Cyan-phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrobromid zu N,N'-Dianilino-guanidinhydrobromid (PELLIZZARI, *G.* 37 I, 618). Das Hydrobromid geht beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus Wasser in 1-Phenyl-semicarbazid (S. 287) über. —  $C_{13}H_{15}N_5 + HBr$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 178° bis 180° (Zers.); ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Pikrat  $C_{13}H_{15}N_5 + C_6H_3O_7N_3$ . Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 170° unter Zersetzung; schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

**Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure,  $\omega$ -Phenyl-monothiocarbazinsäure**  $C_7H_5ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot SH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot OH$ . *B.* Das Phenylhydrazinsalz (s. u.) entsteht beim Einleiten von Kohlenoxysulfid (Bd. III, S. 131) in eine gekühlte, ätherische Lösung von Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 22, 1935; HELLER, *A.* 263, 269); aus dem Phenylhydrazinsalz erhält man durch alkoh. Kali in der Kälte das Salz  $KC_7H_5ON_2S + C_2H_5 \cdot OH$  (s. u.) (BUSCH, STERN, *J. pr.* [2] 60, 240). — Die freie Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure ist nicht bekannt (H.). —  $KC_7H_5ON_2S + C_2H_6O$ . Weiße Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (BU., ST.). Liefert mit Jod Bis-[phenylhydrazino-formyl]-disulfid (S. 294) (B., ST.). Reagiert mit Acetaldehyd unter Bildung von Acetaldehyd-phenylhydrazon (S. 127) (B., ST.). — Phenylhydrazinsalz  $C_7H_5ON_2S + C_6H_5N_3$ . Schuppen. Schmilzt unter Zersetzung bei 82–84° (H.). Schwer löslich in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol, leichter in Alkohol und Chloroform (H.). Beim Erhitzen auf 100° im Druckrohr entstehen 1.5-Diphenyl-carbohydrazid (S. 292), Harnstoff, Anilin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff (E. F.; H.). Unbeständig (H.).

**S-Methylester**  $C_8H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure (s. o.) in alkoh. Lösung durch Methyljodid (BUSCH, STERN, *J. pr.* [2] 60, 241). Aus dem O-Äthylester der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure beim Lösen in Methyljodid (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 66). Aus Methylxanthogensäure-äthylester (Bd. III, S. 210) durch Einw. von Phenylhydrazin (WH., BA., *Am.* 24, 67). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 152°; außer in Ligroin in den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich (BU., ST.). Liefert mit Phosgen bei 100° in geringer Ausbeute 3-Phenyl-5-methyl-

mercapto-1.3.4-oxdiazolon-(2)  $C_6H_5 \cdot N = \overset{N}{\underset{O}{\text{C}}} - O - C \cdot S \cdot CH_3$  (Syst. No. 4577) (BU., ST.).

**O-Äthylester**  $C_8H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthylxanthogensäure-äthylester (Bd. III, S. 210) und Phenylhydrazin (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 65). — F: 72–74°; löslich in Ligroin, Alkohol; unverändert löslich in Alkalien (WH., B.). — Beim Stehen mit Methyljodid entsteht der S-Methylester der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure; in analoger Weise mit Äthyljodid der entsprechende S-Äthylester (WH., B.). Durch Einw. von Phosgen entsteht 3-Phenyl-5-äthoxy-1.3.4-thiodiazolon-(2) (Syst. No. 4577) (WH., B.). Durch Einw. von Acetylisothiocyanat (Bd. III, S. 173) entsteht 3-Phenyl-5-äthoxy-1.3.4-thiodiazolon-(2)-acetylimid (Syst. No. 4577) (WH., DUSTIN, *Am.* 24, 428; WH., STATIROPOULOS, *Am.* 34, 122).

**S-Äthylester**  $C_6H_5ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure und Äthyljodid (BUSCH, STERN, *J. pr.* [2] 60, 242; WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 66). Aus dem O-Äthylester der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure und Äthyljodid (WH., BA., *Am.* 24, 66). — Nadeln. F:  $112^\circ$  (WH., BA.),  $113^\circ$  (BU., ST.). Unlöslich in Alkali (WH., BA.).

**S-Benzylester**  $C_{14}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure und Benzylchlorid (BU., ST., *J. pr.* [2] 60, 242). Aus dem O-Äthylester der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure und Benzylchlorid (WH., BA., *Am.* 24, 67). — Nadeln oder Spieße (aus Alkohol). F:  $170^\circ$  (BU., ST.).

**Bis-[phenylhydrazino-formyl]-disulfid**  $C_{14}H_{14}O_2N_4S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S]_2$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure (S. 293) in wäßr. Lösung mit Jodlösung (BU., ST., *J. pr.* [2] 60, 241). — Weiße Masse. Zersetzt sich beim Erhitzen.

**1-Phenyl-thiosemicarbazid**  $C_7H_7N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von rhodanwasserstoffsäurem Phenylhydrazin (S. 109) auf  $160$ – $170^\circ$  (E. FISCHER, BESTHORN, A. 212, 324). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Thioharnstoff (Bd. III, S. 180) auf  $170$ – $180^\circ$  (PELLIZZARI, G. 16, 203). Beim Erhitzen von Phenylthioharnstoff (Bd. XII, S. 388) mit Phenylhydrazin (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 552). Aus Thiuramdisulfid (Bd. III, S. 219) und Phenylhydrazin, neben anderen Produkten (FROMM, B. 42, 1956). Aus Bis-piperidinothioformyl-disulfid (Syst. No. 3038) und Phenylhydrazin beim Kochen in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (FR., B. 42, 1952). Beim Erhitzen von 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 295) mit Phenylhydrazin (SK., R., *Soc.* 53, 553). Neben Anilin und Benzolazothioameisensäure-phenylhydrazid (Diphenylthiocarbazon, Syst. No. 2092) beim Erwärmen von 1,5-Diphenyl-thiocarbohydrazid ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH$ ) $_2CS$  (S. 299) mit alkoholischem oder wäßrigem Alkali (E. FI., BEST., A. 212, 316, 324). Aus phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäurem Ammonium (S. 300) und Bleicarbonat in Wasser (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] 65, 384). Beim Erwärmen einer Lösung von Diphenylthiocarbazon in verd. Natronlauge mit Zinkstaub (E. FI., BEST., A. 212, 323). — *Darst.* Man kocht 12 Stdn. ein Gemenge aus gleichen Teilen salzsaurem Phenylhydrazin und Rhodanammonium mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge absol. Alkohols, läßt dann erkalten und 12 Stdn. stehen; die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert (E. FI., BEST., A. 212, 325). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin domatisch (?) (HAUSHOFER, A. 212, 326; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 287). Schmilzt bei  $200$ – $201^\circ$  unter beginnender Zersetzung (E. FI., BEST.). Schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, viel leichter in heißem Alkohol (E. FI., BEST.). Die wäßr. Lösung schmeckt äußerst bitter (E. FI., BEST.). Löst sich leicht in warmer konzentrierter Kalilauge, aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten ein krystallisiertes Salz aus, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird (E. FI., BEST.). Lösungen des 1-Phenyl-thiosemicarbazids färben sich auf Zusatz von einigen Tropfen Kupfersulfatlösung tiefblau (SK., R.). Mit Quecksilberchlorid und mit ammoniakalischer Silberlösung entstehen weiße Niederschläge, die sich nach einiger Zeit schwärzen (E. FI., BEST.). — 1-Phenyl-thiosemicarbazid wird durch Kochen mit verd. Säuren nicht verändert (E. FI., BEST.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $130^\circ$  zerfällt es in Ammoniak und Benzthiazolon-imid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} C:NH$  (Syst. No. 4278) (E. FI., BEST.; HUGERSHOFF, B. 36, 3134). Liefert mit Ameisensäure 1-Phenyl-1,2,4-triazolthion-(3)  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{HC} = N - CS \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3872) (PELLIZZARI, FERRO, G. 28 II, 552). Beim Kochen der Aceton-Lösung des 1-Phenyl-thiosemicarbazids mit Monothiokohlsäure-O-äthylesterchlorid (Bd. III, S. 134) entsteht 1-Phenyl-thiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-O-äthylester (S. 315) (ACREE, WILLCOX, B. 37, 185). Liefert mit Phosgen in Benzol 3-Phenyl-2-oxo-5-imino-1,3,4-thiodiazolidin  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{OC} \cdot S \cdot C:NH \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{OC} \cdot S \cdot C:NH_2 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4560) (FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 2465).

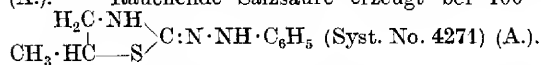
**4-Methyl-1-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_8H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, B. 34, 320. — *B.* Aus 4-Methyl-2-phenyl-thiosemicarbazid (S. 278) bei  $130^\circ$  (MARCKWALD, B. 25, 3108; BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, B. 37, 2332). — Nadeln. F:  $163$ – $164^\circ$  (M.),  $170^\circ$  (B., O., W.). In der Kälte ziemlich leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol und Benzol (M.). Gibt mit viel Benzaldehyd bei  $170^\circ$  4-Methyl-1,5-diphenyl-3,5-endothio-1,2,4-triazolin, s. nebenst. Formel (Syst. No. 4671) (B., O., W.).

**4,4-Dipropyl-1-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{21}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_3H_7)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure mit Dipropylamin auf wenig oberhalb  $100^\circ$  (BUSCH, RIDDER, B. 30, 847). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $104^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Ligroin, leicht in den übrigen Solvenzien.

**4.4-Diisocamyl-1-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_{17}H_{26}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_5H_{11})_2$ . *B.* Analog der des 4.4-Dipropyl-1-phenyl-thiosemicarbazids. — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (BUSCH, RIDDER, *B.* 30, 848).

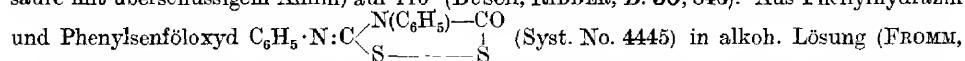
**4-[ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-1-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_{18}H_{31}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-senföf (Bd. IV, S. 200) und Phenylhydrazin in Alkohol (PONZIO, *G.* 24 II, 288). — Die zuerst erhaltene bei 80° erweichende kristalline Masse (vielleicht ein labiles Isomeres) wird durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Kochen der alkoh. Lösung mit etwas Salzsäure in Tafeln verwandelt, die bei 109° schmelzen und schwer löslich in kaltem Ligroin sind.

**4-Allyl-1-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_{10}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.* Aus Allylsenföf und Phenylhydrazin in Benzol (DIXON, *Soc.* 57, 263) oder ohne Lösungsmittel (AVENARIUS, *B.* 24, 268). — Nadeln (aus Benzol). F: 118° (A.), 118—119° (D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (A.). — Rauchende Salzsäure erzeugt bei 100° 2-Phenylhydrazono-5-methyl-thiazolidin

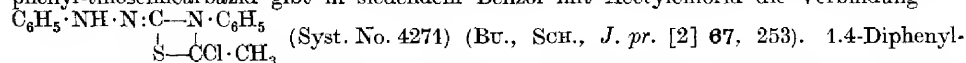


**4-[ $\beta$ -Chlor-allyl]-1-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_{10}H_{12}N_3ClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CCl \cdot CH_2$ . *B.* Aus [ $\beta$ -Chlor-allyl]-senföf (Bd. IV, S. 219) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* 79, 559). — Prismen (aus Alkohol). F: 107—108° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

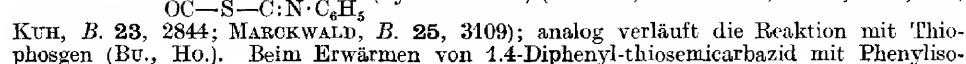
**1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Thio-carbanilid (Bd. XII, S. 394) und Phenylhydrazin beim Erhitzen ohne Lösungsmittel oder auch in Eisessig oder Alkohol (WALTHER, *J. pr.* [2] 53, 468; VON WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] 74, 228). Aus N-Phenyl-N'-guanyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 403) und Phenylhydrazin (VON W., ST., *J. pr.* [2] 74, 231). Entsteht vorwiegend, selbst bei 0°, neben wenig 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 278), aus Phenylsenföf und Phenylhydrazin in absol. Äther oder Benzol (BUSCH, *B.* 42, 4599, 4601; vgl. E. FISCHER, *A.* 190, 122). Aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 278) beim Schmelzen oder Kochen mit Alkohol und einem Tropfen Salzsäure (MARCKWALD, *B.* 25, 3107; BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320). Durch Erwärmen von 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid (Bu., Ho., *B.* 34, 320, 323). Aus phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Ammonium (S. 300) durch Erhitzen mit Wasser (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] 65, 383). Beim Erhitzen von phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Anilin (erhalten durch Übergießen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure mit überschüssigem Anilin) auf 110° (BUSCH, RIDDER, *B.* 30, 846). Aus Phenylhydrazin



HEYDER, *B.* 42, 3803). — Prismen (aus Alkohol). F: 176° (M.; Bu., R.), 176—177° (Fr., H.), 177° (E. FISCHER, *A.* 190, 122; v. W., St.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, leichter in Aceton und heißem Alkohol (E. Fr.). Löst sich in verdünnten wäßrigen Alkalien beim Erwärmen leicht auf und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt (E. Fr.). Nicht basisch (Bu., Ho.). — Die heiße alkoholische Lösung reduziert sofort Quecksilberoxyd (E. Fr.). Wird in alkoh. Lösung von Natriumnitrit und Salzsäure zu der Verbindung  $C_{13}H_{10}ON_4$  (S. 296) oxydiert (BUSCH, BECKER, *B.* 29, 1689). Wird bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure in Phenylhydrazin und Phenylsenföf gespalten (E. Fr.). Gibt mit Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (S. 298) (Bu., Ho.). Kondensation von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Aldehyden in Gegenwart von alkoh. Salzsäure: Bu., R.; Bu., *J. pr.* [2] 124 [1930], 301. Liefert mit Benzaldehyd bei 130° 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin der Formel I (Syst. No. 4671) (Bu., Ho.); dieselbe Verbindung entsteht auch mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 219). Aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und konz. Ameisensäure entsteht 1.4-Diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin der Formel II (Syst. No. 4671) (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 249). 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid gibt in siedendem Benzol mit Acetylchlorid die Verbindung



thiosemicarbazid gibt mit Phosgen in Benzol das 3-Phenyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thio-diazolidin



KUH, *B.* 23, 2844; MARCKWALD, *B.* 25, 3109); analog verläuft die Reaktion mit Thio-phosgen (Bu., Ho.). Beim Erwärmen von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Phenyliso-



cyaniddichlorid (Bd. XII, S. 447) in Chloroform entsteht 3-Phenyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$   
 $C_6H_5 \cdot N : C \text{---} S \text{---} C : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4560) (FREUND, KÖNIG, *B.* 26, 2873).

Verbindung  $C_{13}H_{10}ON_4$ <sup>1)</sup>. *B.* Man gibt zu einer alkoh. Lösung von 1.4-Diphenylthiosemicarbazid Salzsäure (etwas mehr, als 3 Mol.-Gew. HCl entspricht) und fügt bei 10° eine wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzu; man filtriert in viel Wasser und neutralisiert mit Natronlauge (BUSCH, BECKER, *B.* 29, 1689; vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 324). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 110°. Verpufft beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol. — Beim Kochen mit verd. Mineral-säuren entsteht Benzolazo-ameisensäure-anilid (Syst. No. 2092). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird 1.4-Diphenyl-semicarbazid gebildet. Beständig gegen Alkalien. — Hydrochlorid. *F.*: 164°. —  $C_{13}H_{10}ON_4 + H_2SO_4$ . Gelbe Nadeln. *F.*: 188°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Pikrat  $C_{13}H_{10}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Orangegelbe Nadelchen (aus Äther). *F.*: 133–134°. Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $2 C_{13}H_{10}ON_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orange-gelbe Nadelchen. *F.*: 218°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

1-Phenyl-4-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid  $C_{13}H_{12}N_3ClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus Phenylhydrazin und 3-Chlor-phenylsenföf (Bd. XII, S. 606) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 32, 1084). — *F.*: 168° (*M.*).

1-Phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid  $C_{13}H_{12}N_3ClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus Phenylhydrazin und 4-Chlor-phenylsenföf (Bd. XII, S. 616) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 32, 1084). — *F.*: 165° (*M.*).

4-Methyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure (S. 299) und Methylanilin bei 105° (BUSCH, RIDDER, *B.* 30, 848). — Nadeln. *F.*: 142°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther.

1-Phenyl-4-o-tolyl-thiosemicarbazid  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und o-Tolylsenföf (Bd. XII, S. 813) in Alkohol (DIXON, *Soc.* 57, 258; MARCKWALD, *B.* 32, 1084; vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure (S. 299) mit o-Toluidin auf 110° (*B.*, RIDDER, *B.* 30, 846). Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 806) mit Phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig (VON WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] 74, 230). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). *F.*: 153° (*B.*, *R.*), 156° (*v. W.*, *St.*), 162–163° (*Zers.*) (*D.*), 164° (*M.*). Wenig löslich in kaltem Alkohol und in Chloroform (*D.*).

1-Phenyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Phenyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 279) beim Schmelzen oder beim Kochen mit Alkohol und einem Tropfen Salzsäure (MARCKWALD, *B.* 25, 3107; vgl. DIXON, *Soc.* 61, 1013; BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320). Beim Kochen von N,N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 948) oder von N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 947) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Eisessig (VON WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] 74, 229). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 165° (*v. W.*, *St.*), 173–174° (*D.*), 176° (*M.*). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Benzol und siedendem Alkohol, leicht in Chloroform und Äther (*D.*).

1-Phenyl-4-benzyl-thiosemicarbazid  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben 4-Benzyl-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (Formel I)  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \text{---} N$   
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} S \text{---} C$  I.  $C_6H_5 \cdot C \text{---} S \text{---} C$  II.  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \text{---} N$   
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} S \text{---} C$  (Syst. No. 4671) aus 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Formel II) (Syst. No. 4625) und Benzylamin bei 100° (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 217). Aus 2-Phenyl-4-benzyl-thiosemicarbazid (S. 279) beim Kochen mit einer Spur Salzsäure (DIXON, *Soc.* 61, 1021 Anm.; vgl. MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1084; BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 162° (*B.*, *K.*, *Sch.*), ca. 163° (*D.*).

1-Phenyl-4.4-dibenzyl-thiosemicarbazid  $C_{21}H_{21}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure (S. 299) und Dibenzylamin bei 105° (BUSCH, RIDDER, *B.* 30, 848). — Säulen. *F.*: 139°; sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther und Ligroin (*B.*, *R.*, *B.* 30, 848). — Verbindet sich mit 3-Nitro-benzaldehyd in Gegen-

<sup>1)</sup> Dieser Verbindung wird in einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BUSCH, SCHMIDT, *B.* 62, 1449 die Konstitution  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} N \cdot C_6H_5$  zugeschrieben.

wart von alkoh. Salzsäure zu 3-Phenyl-5-dibenzylamino-2-[3-nitro-phenyl]-1.3.4-thiodiazolin  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N}$

$\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Syst. No. 4607) (B., R., B. 30, 855).

1-Phenyl-4-[2.6-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus 2.6-Dimethyl-phenylsenfö (Bd. XII, S. 1109) und Phenylhydrazin (BUSCH, B. 32, 1012; B., Privatmitt.). — Krystalle. F: 210° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

1-Phenyl-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, B. 34, 320. — B. Aus 2-Phenyl-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 279) durch Spuren von Salzsäure (MARCKWALD, B. 32, 1084). — F: 159° (M.).

1-Phenyl-4- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . Zur Konstitution vgl. MARCKWALD, B. 32, 1085, 1086; BUSCH, HOLZMANN, B. 34, 320. — B. Aus  $\alpha$ -Naphthylsenfö (Bd. XII, S. 1244) und Phenylhydrazin in heißem Alkohol (DIXON, Soc. 61, 1019). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (Zers.); unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, Äther, Benzol, etwas leichter in Chloroform (D.).

1-Phenyl-4- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . Zur Konstitution vgl. MARCKWALD, B. 32, 1085; BUSCH, HOLZMANN, B. 34, 320. — B. Aus Phenylhydrazin und  $\beta$ -Naphthylsenfö (Bd. XII, S. 1297) in heißer alkoholischer Lösung (DIXON, Soc. 61, 1020). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°; unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol (D.).

1-Phenyl-4-[ $\alpha$ -( $\alpha$ -naphthyl)-benzyl]-thiosemicarbazid  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . B. Man bromiert  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin (Bd. V, S. 689), setzt das Bromierungsprodukt mit Kaliumrhodanid um und läßt auf das nun entstandene Senfö Phenylhydrazin einwirken; das erhaltene Produkt vom Schmelzpunkt 154° (labiles Isomeres?) wird geschmolzen (Umlagerung in das stabile Isomere) (WHEELER, JAMIESON, Am. Soc. 24, 751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°.

1-Phenyl-4-[campheryl-(3)]-thiosemicarbazid  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ON}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ . B. Aus Phenylhydrazin und [Campheryl-(3)]-senfö (Bd. XIV, S. 16) in Chloroform oder in Äther + wenig Alkohol, neben 2-Phenyl-4-[campheryl-(3)]-thiosemicarbazid (S. 279) und der Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{matrix} \text{C} = \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \end{matrix}$  (Syst. No. 3874) (FORSTER, JACKSON, Soc. 91, 1888). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 163°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.  $[\alpha]_D^{20} + 58,5^\circ$  (0,2134 g Substanz in 25 ccm Chloroform).

1-Phenyl-4-acetyl-thiosemicarbazid  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Acetylisothiocyanat (Bd. III, S. 173) und Phenylhydrazin in Benzol (DIXON, Soc. 55, 303). — Prismen (aus Alkohol). F: 178—179°.

1-Phenyl-4-propionyl-thiosemicarbazid  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Propionylisothiocyanat, gelöst in Benzol, und Phenylhydrazin (DIXON, Soc. 69, 860). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 155—156° (korr.) (Zers.). Unlöslich in Ligroin.

1-Phenyl-4-benzoyl-thiosemicarbazid  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus N-Benzoyl-dithiocarbaminsäure-äthylester (Bd. IX, S. 220) und Phenylhydrazin in Alkohol (WHEELER, BEARDSLEY, Am. 27, 264). Aus Benzoylisothiocyanat (Bd. IX, S. 222) und Phenylhydrazin in Äther, neben 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \begin{matrix} \text{C} = \text{N} - \text{CS} \\ | \\ \text{SC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

(Syst. No. 3876) und 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \begin{matrix} \text{C} = \text{N} - \text{CS} \\ | \\ \text{SC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  (Syst. No. 3876) (JOHNSON, MENGE, Am. 32, 368). — Prismen (aus Alkohol). F: 136° (J., M.), 136—137° (WH., B.). Geht oberhalb des Schmelzpunkts in 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) über (WH., B.).

4.4'-Succinyl-bis-[1-phenyl-thiosemicarbazid]  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2]_2$ . B. Durch Stehen eines Gemisches der Lösungen von Succinylbisthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Phenylhydrazin in Benzol (DIXON, DORAN, Soc. 67, 571). — Schmilzt gegen 220° (korr.). Schwer löslich in kochendem Alkohol.

1-Phenyl-4-carbomethoxy-thiosemicarbazid, 1-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(4)-methylester  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174), gelöst in Benzol + Toluol, und Phenylhydrazin in Alkohol (DORAN, Soc. 79, 911). — Platten (aus Alkohol). F: 180°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser. — Gibt in alkoh. Lösung mit Silbernitrat ein weißes Silbersalz, das sich beim Kochen schwärzt.

**1-Phenyl-4-carbäthoxy-thiosemicarbazid, 1-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(4)-äthylester**  $C_{10}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174), gelöst in Benzol + Toluol, und Phenylhydrazin in Alkohol (DORAN, *Soc.* 69, 333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146,5°. Fast unlöslich in Ligroin.

**1-Phenyl-4-methylanilinoformyl-thiosemicarbazid, 1-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(4)-methylanilid, a-Methyl-a-phenyl-β-monothioalophansäure-phenylhydrazid<sup>1)</sup>**  $C_{15}H_{16}ON_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol auf Methyl-anilinoformylthiocarbimid, dargestellt aus Methyl-phenyl-carbamidsäurechlorid und Mercurirhodanid (DIXON, *Soc.* 75, 403). — Nadeln. F: 120—121° (korr.). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in heißem Alkohol.

**1-Phenyl-4-diphenylaminoformyl-thiosemicarbazid, 1-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(4)-diphenylamid, a-a-Diphenyl-β-monothioalophansäure-phenylhydrazid<sup>1)</sup>**  $C_{26}H_{18}ON_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Diphenylaminoformylthiocarbimid (Bd. XII, S. 430) und Phenylhydrazin in Benzol (DIXON, *Soc.* 75, 399). — Nadeln. F: 152,5—153° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — Wird durch Blei- oder Silberlösung nicht entschweifelt.

**ω.ω'-Dianilino-dithiobiuret (?)**  $C_{14}H_{15}N_5S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS)_2NH(?)$ . *B.* Beim Kochen des Hydrochlorids der Verbindung  $(CH_3)(C_6H_5)N \cdot C \cdot N \cdot C \cdot NH$  (Syst. No. 4461)

mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung, neben der Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$  (Syst. No. 3888) (FROMM, BAUMHAUER, *A.* 361, 324). — Schwach gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178° (F., B.). — Läßt sich durch Jod in alkoh. Lösung nicht oxydieren (F., B.).

Gibt mit Kalilauge in der Kälte die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C \text{---} NH \text{---} CS$

$C_6H_5 \cdot N \text{---} NH$  (Syst. No. 3888) (F., B.; F., *A.* 394 [1912], 275). Aus ω.ω'-Dianilino-dithiobiuret(?) und Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat dieser Verbindung (F., B.; F.). Kocht man ω.ω'-Dianilino-dithiobiuret(?) in alkal. Lösung, ohne vom abgespaltenen Schwefel abzufiltrieren, so erhält man 5-Benzolazo-1-phenyl-triazolthion-(3) (Syst. No. 3999) (F., B.; F.). Dieselbe Azoverbindung entsteht neben einer Verbindung  $C_{14}H_{13}N_5S$  (s. u.) beim Kochen von ω.ω'-Dianilino-dithiobiuret(?) mit Salzsäure (F., B.; F.).

**Verbindung  $C_{14}H_{13}N_5S$ .** *B.* Aus ω.ω'-Dianilino-dithiobiuret (?) beim Kochen mit Salzsäure (FROMM, BAUMHAUER, *A.* 361, 333; vgl. dazu F., *A.* 394 [1912], 280, 281). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 180,5°.

**Verbindung  $C_{28}H_{21}N_5S$ .** *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung der Verbindung  $C_{14}H_{13}N_5S$  mit Benzaldehyd (F., B., *A.* 361, 335). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195°.

**Verbindung  $C_{18}H_{17}O_2N_5S$ .** *B.* Beim Erwärmen der Verbindung  $C_{14}H_{13}N_5S$  mit Essigsäureanhydrid (F., B., *A.* 361, 335). — Farblose Nadeln (aus wenig verd. Alkohol). F: 106°.

**4.4'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[1-phenyl-thiosemicarbazid]**  $C_{26}H_{24}N_6S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4]_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* 42, 4599. — *B.* Beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit [Diphenylen-(4.4')]-di-senfol (Bd. XIII, S. 230) in Benzol (JARRÉ, *B.* 27, 1560). — Fast unlösliches Pulver (J.).

Eine Verbindung  $C_{20}H_{16}N_4S_2$ , die ebenfalls aus Phenylhydrazin und [Diphenylen-(4.4')]-di-senfol erhalten worden ist, s. S. 117.

**S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 295) und Methyljodid in alkalisch-alkoholischer Lösung (BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 336; vgl. MARCKWALD, *B.* 25, 3109). Aus Benzolazo-isothioformanilid-S-methyläther (Syst. No. 2092) durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff (B., H., *B.* 34, 337). — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Erweicht bei 77°, schmilzt bei 80° (B., H.). — Die alkoh. Lösung färbt sich an der Luft dunkelrot (B., H.). Reduziert alkoh. Platinchloridlösung sowie FEHLINGSCHE Lösung schon in der Kälte (B., H.). Wird von Quecksilberoxyd oder salpetriger Säure zu Benzolazo-isothioformanilid-S-methyläther oxydiert (B., H.). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf ca. 110° 3-Methylmercapto-1.4.5-triphenyl-1.2.4-triazolin

$C_6H_5 \cdot N \text{---} N$  (Syst. No. 3832) (B., H.). Wird von Essigsäureanhydrid  $C_6H_5 \cdot CH \text{---} N(C_6H_5) \text{---} C \cdot S \cdot CH_3$

<sup>1)</sup> Zur Stellsungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392.

in S-Methyl-1.4-diphenyl-1-acetyl-isothiosemicarbazid (S. 305) übergeführt (B., H.). Mit Phosgen in äther. Lösung in Gegenwart von Pyridin entsteht 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_3) \text{---} \text{N}$  (Syst. No. 3891) (B., H.). Ähnlich entsteht mit Thiophosgen in äther. Lösung 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolthion-(5) (Syst. No. 3891) (B., H.). S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid reagiert nicht mit Schwefelkohlenstoff (B., H.). Liefert mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von verd. Natronlauge 1-Benzolsulfonyl-S-methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (S. 413) (B., H.). Reagiert mit Phenylsenfö in alkoh. Lösung erst in der Wärme unter Bildung der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}(\text{NH}) \text{---} \text{S} \text{---} \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \text{N}$  (Syst. No. 3888) (B., H.). —  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} + \text{HI}$ . Krystalle. F: 245° (MARCKWALD, B. 25, 3109).

**1.4-Diphenyl-S-benzyl-isothiosemicarbazid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Versetzen von fein gepulvertem, mit Benzol befeuchtetem 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 295) mit Benzylchlorid (WHEELER, STATIROPOULOS, Am. 34, 124). —  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S} + \text{HCl}$ . Pulver. F: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol.

**1-Phenyl-isothiosemicarbazid-S-essigsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Die von HARRIES, KLAMT, B. 33, 1154 als solche beschriebene Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [I. 1910] erschienenen Arbeit von FRERICH, FÖRSTER, A. 371, 229 als Aminoformylmercaptoessigsäure-phenylhydrazid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  aufzufassen und als solches auf S. 322 aufgeführt.

**1.5-Diphenyl-thiocarbohydrazid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S} = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH})_2\text{CS}$ . B. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure (s. u.) in der Wärme (BUSCH, RÜDDER, B. 30, 845). Bei der Elektrolyse von phenylhydrazin-β-dithiocarbonsaurem Kalium an der Anode (SCHALL, KRASSLER, Z. El. Ch. 5, 225). Beim Erhitzen von phenylhydrazin-β-dithiocarbonsaurem Phenylhydrazin auf 100—110° (E. FISCHER, A. 190, 118). Beim Versetzen einer gekühlten äther. Lösung von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Thiophosgen, gelöst in Äther (HELLER, A. 263, 278). Aus Thiuramdisulfid (Bd. III, S. 219) und Phenylhydrazin, neben anderen Produkten (FROMM, B. 42, 1956). Aus N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-thiuramdisulfid (Bd. XII, S. 422) und Phenylhydrazin in siedender alkoholischer Lösung (FROMM, B. 42, 1954). — Dreiseitige Prismen (aus warmem Alkohol). Beginnt bei 130°, sich grün zu färben; schmilzt gegen 150° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen verkohlt (E. F.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig in der Kälte (E. F.). Färbt sich beim Kochen mit Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig grün bis dunkelrot (E. F.). Löst sich in verd. Alkalien beim Erwärmen mit dunkelroter Farbe unter Bildung von Benzolazothioameisensäure-phenylhydrazid (Diphenylthiocarbazon; Syst. No. 2092), Anilin und 1-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 294) (E. F.; E. F., BESTHORN, A. 212, 316, 324). Läßt man mit Benzol angerührtes 1.5-Diphenyl-thiocarbohydrazid mit einer Lösung von Phosgen in Toluol 12 Stdn. stehen, filtriert und läßt das Filtrat in der Kälte verdunsten, so erhält man 5-Benzolazo-3-phenyl-1.3.4-thiadiazolon-(2)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}(\text{OC} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \text{N}$  (Syst. No. 4615) (FREUND, KUH, B. 23, 2826).

**Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure, ω-Phenyl-dithiocarbazinsäure**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS}_2\text{H}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{SH})_2$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf 21,6 g Phenylhydrazin und 18 g Schwefelkohlenstoff (HELLER, BAUER, J. pr. [2] 65, 382). Das Phenylhydrazinsalz entsteht aus Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Äther; man erhält die freie Säure aus dem Phenylhydrazinsalz durch Lösen in verdünnter wäßriger Kalilauge und Versetzen dieser Lösung mit verd. Schwefelsäure (E. FISCHER, A. 190, 114). — Blättchen. Schmilzt bei 103—104° unter Aufschäumen (BUSCH, B. 28, 2639 Anm.). Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, zersetzt sich aber in diesen Lösungen äußerst leicht (E. F.). — Die freie Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure ist ziemlich unbeständig; sie geht zum Teil in phenylhydrazin-β-dithiocarbonsaures Phenylhydrazin über, zum Teil zersetzt sie sich tiefgehend unter Schwärzung (BUSCH, RÜDDER, B. 30, 845). Die freie Säure zerfällt beim Erhitzen auf 40—90° unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und 1.5-Diphenyl-thiocarbohydrazid (s. o.) (E. F.). Das Ammoniumsalz gibt in wäßr. Lösung mit Bleicarbonat 1-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 294) (H., BAU., J. pr. [2] 65, 384). Bei der Einw. von Methylenjodid auf das Kaliumsalz der Phenylhydrazin-β-dithio-

carbonsäure in verdünnter alkoholischer Lösung entsteht Bis-[phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure]-methylenester (S. 301); analog erhält man mit Pentamethylenbromid (Bd. I, S. 131) Bis-[phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure]-pentamethylenester (S. 301) (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] **65**, 475, 478). Mit Äthylenbromid reagiert das Kaliumsalz in alkoh. Lösung unter Bildung des Äthylenesters des Dithiokohlensäure-phenylhydrazons

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C \begin{array}{l} \diagup S \cdot CH_2 \\ \diagdown S \cdot CH_2 \end{array}$  (Syst. No. 2738) (BUSCH, *B.* **27**, 2516; B., L., *J. pr.* [2] **61**, 337; **65**, 447); analog entsteht mit Trimethylenbromid (Bd. I, S. 110) der Trimethylenester des

Dithiokohlensäure-phenylhydrazons (Syst. No. 2738), mit o-Xylylenbromid (Bd. V, S. 366) der o-Xylylenester des Dithiokohlensäure-phenylhydrazons (Syst. No. 2742) (B., L., *J. pr.* [2] **65**, 478). Behandelt man das Kaliumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure mit überschüssiger 40%iger Formaldehydlösung, so entsteht 3-Phenyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolidin

$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup H_3C \cdot S \cdot CS \\ \diagdown \end{array}$  (Syst. No. 4543); analog verläuft die Reaktion mit Acetaldehyd und mit Benzaldehyd (BUSCH, *B.* **28**, 2638, 2641, 2643; D. R. P. 85568; *Frdl.* **4**, 1327). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Kaliumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure entsteht 3-Phenyl-2-methyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Formel I) (Syst. No. 4621)

(BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 250); analog entsteht mit Benzoylchlorid 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazolin (Formel II) (Syst. No. 4625); daneben entsteht (unter Zerfall des phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuren Kaliums)  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-phenylhydrazin (S. 261) (BUSCH, *J. pr.* [2] **60**, 217). Die Einw. von Chlorsäureäthylester auf das Ammoniumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure führt zu Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-carbäthoxymethylester (S. 301) und N-Anilino-

rhodaninsäure  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot CS \cdot S \begin{array}{c} \diagup OC \text{---} CH_2 \\ \diagdown \end{array}$  (Syst. No. 4298) (ANDREASCH, *M.* **27**, 1211). Das Phenyl-

hydrazinsalz liefert mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) in Benzol Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (S. 286) (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 444). Übergießt man Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure mit überschüssigem Anilin und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 110° bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung, so erhält man 1.4-Diphenylthiosemicarbazid (S. 295) (B., R.). Mit Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) liefert das Kaliumsalz in Alkohol bereits bei gewöhnlicher Temperatur 1.4-Diphenyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin

$C_6H_5 \cdot N \text{---} NH \begin{array}{c} \diagup SC \text{---} N(C_6H_5) \text{---} CS \\ \diagdown \end{array}$  (Syst. No. 3888), während durch Erhitzen mit Phenylsenföhl ohne

Lösungsmittel auf 115° 3-Phenyl-2-phenylimino-5-thion-1.3.4-thiodiazolidin

$C_6H_5 \cdot N \text{---} NH \begin{array}{c} \diagup C_6H_5 \cdot N \text{---} C \text{---} S \text{---} CS \\ \diagdown \end{array}$  (Syst. No. 4560) entsteht (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 308, 312). —

$NH_4C_7H_7N_2S_2$ . Krystalle. F: 117,5° (BUSCH, RIDDER, *B.* **30**, 845). In 13 Thn. Wasser löslich (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 382). Liefert beim Erhitzen mit Wasser Schwefelwasserstoff, Ammoniak, 1.4-Diphenylthiosemicarbazid, Phenylhydrazin und eine gelbe amorphe Masse (H., BAU.). — Phenylhydrazinsalz  $C_6H_5N_2 + C_6H_5N_2S_2$ . Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Äther). Schmilzt unter geringer Gasentwicklung bei 96—97°; schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Ligroin, leicht in warmem Aceton (E. F.).

**Methylester**  $C_8H_{10}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Stehen von phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäurem Kalium, gelöst in 70%igem Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid (BUSCH, *B.* **28**, 2646). — *Darst.* Man fügt unter Kühlung 10 g Schwefelkohlenstoff und 5½ g in Wasser gelöstes Ätzkali zu einer Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 80 ccm Alkohol, trägt 13,2 g Methyljodid ein und bringt auskristallisierendes Kaliumjodid durch Wasser in Lösung; alsdann krystallisiert der Ester in Nadeln aus (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1365 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (B.). Leicht löslich in Essigester und heißem Chloroform, weniger in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Natronlauge, fällt aus dieser Lösung durch Säure unverändert wieder aus (B.). Reagiert mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid und 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge unter Bildung von Dithiokohlensäure-dimethylester-phenylhydrazon (S. 308) (BUSCH, LINGENBRINK, *B.* **32**, 2621). Mit überschüssigem Formaldehyd in Alkohol entsteht 4-Phenyl-2-methylmercapto-1.3.4-thio-

diazolin  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \begin{array}{c} \diagup H_3C \text{---} S \text{---} C \cdot S \cdot CH_3 \\ \diagdown \end{array}$  (Syst. No. 4506) (B.). Analog verläuft die Reaktion mit

Benzaldehyd (B.). Mit Phenylisocyanat entsteht 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (S. 315) (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 319). —  $NaC_8H_9N_2S_2$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; zersetzt sich beim Aufbewahren (B., L.).

**Äthylester**  $C_9H_{12}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure durch Äthylhalogenid (BECKER, BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 218 Anm.). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 127°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

**Benzylester**  $C_{14}H_{14}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure und Benzylchlorid in Alkohol (BECKER, BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 218 Anm.). — Prismen (aus Benzol). *F*: 164°.

**[2-Nitro-benzyl]-ester**  $C_{14}H_{13}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Kalium und 2-Nitro-benzylchlorid in verd. Alkohol, neben Dithiokohlensäure-bis-[2-nitro-benzylester]-phenylhydrazon (S. 309) (BUSCH, *B.* 34, 1123). — Nadeln. *F*: 142°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwerer in Alkohol. Alkalien färben die alkoh. Lösung dunkelrot.

**[4-Nitro-benzyl]-ester**  $C_{14}H_{13}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch allmähliches Zufügen einer alkoh. Lösung von 4-Nitro-benzylchlorid zu einer verdünnten alkoholischen Lösung der äquimolekularen Menge von phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Kalium, neben Dithiokohlensäure-bis-[4-nitro-benzylester]-phenylhydrazon (S. 310) (BUSCH, *B.* 34, 1122). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Chloroform). *F*: 134°. Schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich. Alkalien färben die alkoh. Lösung rot bis braunrot.

**Bis-[phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure]-pentamethylenester, Bis-[ $\omega$ -phenyl-dithiocarbazinsäure]-pentamethylenester**  $C_{10}H_{24}N_4S_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2$ . *B.* Aus Pentamethylenbromid und 2 Mol.-Gew. phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Kalium in verd. Alkohol bei gelindem Erwärmen (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] 65, 478). — Nadeln (aus Alkohol-Äther). *F*: 140—141°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und in Alkalien, schwer in Äther. Ziemlich unbeständig.

**Bis-[phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure]-methylenester, Bis-[ $\omega$ -phenyl-dithiocarbazinsäure]-methylenester**  $C_{15}H_{16}N_4S_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S)_2CH_2$ . *B.* Aus phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Kalium und Methylenjodid in verd. Alkohol (*B.*, *L.*, *J. pr.* [2] 65, 475). — Kryställchen (aus Alkohol). *F*: 167° (Zers.). Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Löslich in verd. Natronlauge.

**Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-carbäthoxymethylester,  $\omega$ -Phenyl-dithiocarbazinsäure-carbäthoxymethylester**  $C_{11}H_{14}O_2N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben N-Anilino-rhodaninsäure  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot CS \cdot S$  (Syst. No. 4298) aus phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Ammonium und Chloressigester in siedendem Alkohol (ANDREASCH, *M.* 27, 1211). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 108—109°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr leicht in kaltem Aceton. Geht bei 110° oder beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid in N-Anilino-rhodaninsäure über. Gibt mit Benzaldehyd in siedendem Eisessig die Verbindung  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot CS \cdot S$  (Syst. No. 4298).

**Bis-[phenylhydrazino-thioformyl]-disulfid**  $C_{14}H_{14}N_4S_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S]_2$ . *B.* Aus phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaurem Kalium, gelöst in Wasser, und alkoh. Jodlösung (BUSCH, HORN, *B.* 29, 2151). — Gelb. Schwer löslich. — Mit alkoh. Ammoniak entstehen Schwefel, 1-Phenyl-thiosemicarbazid und phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaures Ammonium.

**$\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester,  $\omega$ -Methyl- $\omega$ -phenyl-carbazinsäure-äthylester**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BUSCH, HEINRICHS, *B.* 33, 459 Anm.). — Nadeln (aus Ligroin). *F*: 50°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Wasser.

**1-Methyl-1-phenyl-semicarbazid**  $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und Kaliumcyanat (E. FISCHER, *A.* 180, 164). Durch  $3/4$ -stdg. Schmelzen von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit überschüssigem Harnstoff bei 170° (MICHAELIS, *B.* 41, 1431). — Krystalle (aus Benzol). *F*: 133° (E. F.), 135° (M.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser, Äther und Ligroin, sehr leicht in Alkohol und heißem Benzol (E. F.). Leicht löslich in konzentrierter warmer Salzsäure (E. F.). — Reduziert nicht FEHLINGSCHE Lösung (E. F.). Liefert mit salpetriger Säure 2-Nitroso-1-methyl-1-phenyl-semicarbazid (S. 420) (E. F.).

**1.5-Dimethyl-1.5-diphenyl-carbohydrazid**  $C_{15}H_{18}ON_4 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH]_2CO$ . *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 170—180° (MILRATH, *M.* **29**, 918). Beim Erhitzen von Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin auf 160—170° (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **129**, 1256). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 149—150°. Unlöslich in Wasser (C., Mo.) und Petroläther (Mr.), löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (C., Mo.), Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, leicht löslich in Eisessig, Pyridin und Essigester (Mr.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und wenig Eisenchlorid eine rote Färbung (Mr.). Beim Erhitzen auf 270—280° entsteht 1-Methyl-indazon  $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} NH$  (Syst. No. 3567) (Mr.).

**1-Methyl-1-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_8H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Bei 12-stdg. Kochen eines Gemenges aus  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin-sulfat und Rhodanammonium mit absol. Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade (HARRIES, LOEWENSTEIN, *B.* **27**, 863). — Oktaeder. *F.*: 187°. Leicht löslich in absol. Alkohol und warmem Chloroform, schwerer in Äther und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin, Benzol und Wasser.

**1.4-Dimethyl-1-phenyl-thiosemicarbazid**  $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Kochen einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und Methylsenfö (Bd. IV, S. 77) (MARCKWALD, *B.* **25**, 3114). — Blättchen. *F.*: 162,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in kaltem Benzol und Eisessig, sehr leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig.

**1-Methyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin beim Erhitzen mit Thiocarbanilid (Bd. XII, S. 394) in Eisessig (v. WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 230) oder bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) (E. FISCHER, *A.* **190**, 166). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 154° (E. F.; v. W., Sr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther (E. F.).

**1.4-Dimethyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 12-stdg. Kochen von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin mit Methylanilin, Schwefelkohlenstoff und absol. Alkohol auf dem Wasserbade (HARRIES, LOEWENSTEIN, *B.* **27**, 863). — Säulen. *F.*: 113°, unlöslich in Ligroin und Wasser, löslich in kaltem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol (HA., L.). — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit rauchender Salzsäure entsteht das salzsaure Salz des 3-Methyl-benzthiazolonimids  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3) \\ \diagdown S \end{smallmatrix} C:NH$  (Syst. No. 4278) (HA., L.; vgl. HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3137).

**1-Methyl-4-äthyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{16}H_{19}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben 1.5-Dimethyl-1.5-diphenyl-thiocarbohydrazid (s. u.) beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin, Äthylanilin, Schwefelkohlenstoff und absol. Alkohol auf dem Wasserbade (HARRIES, LOEWENSTEIN, *B.* **27**, 867). — Farblose Blätter. *F.*: 83—84°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Wasser.

**1.5-Dimethyl-1.5-diphenyl-thiocarbohydrazid**  $C_{15}H_{18}N_4S = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH]_2CS$ . *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und absol. Alkohol auf dem Wasserbade (HARRIES, LOEWENSTEIN, *B.* **27**, 863; vgl. STABEL, *A.* **259**, 250). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 176° (Zers.) (H., L.). Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser (Str.).

**2-Methyl-1-phenyl-semicarbazid**  $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem  $\beta$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 118), gelöst in Wasser, und der äquimolekularen Menge Kaliumcyanat (CUNEO, *G.* **29** I, 29). Beim Kochen äquimolekularer Mengen von Natriumformiat und salzsaurem N-Anilino-N-methyl-guanidin (s. u.), gelöst in Ameisensäure, am Rückflußkühler (C., *G.* **29** I, 28). — Farblose Blätter (aus Wasser). *F.*: 147°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in siedendem Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

**2.4-Dimethyl-1-phenyl-semicarbazid**  $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Aufkochen von 1 g 2.4-Dimethyl-1-phenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3888) mit 5 cem 5%iger Natronlauge, neben etwas 2-Methyl-1-phenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$  (BUSCH, *B.* **35**, 1564). — Weiße Nadeln (aus Benzol-Gasolin). *F.*: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol, warmem Wasser und siedendem Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Gasolin.

**N-Anilino-N-methyl-guanidin**  $C_8H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 12-stdg. Kochen von 1 Tl. Cyanamid (Bd. III, S. 74) mit 3 Tln. salzsaurem  $\beta$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 118) und 10 Tln. Alkohol (PELLIZZARI, CUNEO,

*G.* 24 I, 466). — Wird durch Ameisensäure in 2-Methyl-1-phenyl-semicarbazid (*S.* 302) verwandelt (*C.*, *G.* 29 I, 28). —  $C_8H_{12}N_4 + HCl$ . Prismen (aus Alkohol); *F.*: 227°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (*P.*, *C.*). —  $C_8H_{12}N_4 + HNO_3$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther); *F.*: 105—106°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (*P.*, *C.*). — Pikrat  $C_8H_{12}N_4 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol); *F.*: 215° (Zers.) (*P.*, *C.*). —  $2 C_8H_{12}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln (*P.*, *C.*).

**2-Methyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenylsenföf und  $\beta$ -Methyl-phenylhydrazin in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 25, 3114) oder Äther (KNORR, WEIDEL, *B.* 42, 3527). — Nadelchen oder sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 175° (*M.*; *K.*, *W.*). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol, sehr leicht in heißem Benzol und Alkohol (*M.*).

**Äthylanilino - guanidin**  $C_9H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N:C(NH_2)_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 40-stdg. Kochen von 3 Tln. salzsaurem  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (*S.* 119) mit 1 Tl. Cyanamid (Bd. III, *S.* 74) und 6 Tln. Alkohol am Rückflußkühler (PELLIZZARI, CUNEO, *G.* 24 I, 465). — Pikrat  $C_9H_{14}N_4 + C_6H_5O_7N_3$ . Orangerote Prismen (aus Alkohol). *F.*: 224°. —  $2 C_9H_{14}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken. *F.*: 150° (Zers.).

**N'-Äthylanilino - N - guanyl - guanidin**,  $\omega$ -Äthylanilino - biguanid  $C_{10}H_{16}N_6 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. trockenem salzsaurem  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Dicyandiamid (Bd. III, *S.* 91), zuletzt auf 160—170°; man löst in Wasser und fällt die filtrierte Lösung durch Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* 21 II, 153). — Amorph. Erweicht gegen 50°. Mäßig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther; unlöslich in Kalilauge. Zieht Kohlendioxyd an. —  $C_{10}H_{16}N_6 + H_2SO_4$ . Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

**1-Äthyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin mit der äquimolekularen Menge Phenylsenföf (MICHAELIS, PHILIPS, *A.* 252, 273). — Farblose Krystalle. *F.*: 149°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol.

**2-Äthyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Äthyl-phenylhydrazin (*S.* 120) und Phenylsenföf (KNORR, WEIDEL, *B.* 42, 3529). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 163—164°; unlöslich in Wasser.

**1-Isopropyl-1.4-diphenyl-semicarbazid**  $C_{16}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isopropyl-phenylhydrazin und Phenylisocyanat (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], *S.* 40). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 230°.

**1-Isopropyl-1-phenyl-4-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-semicarbazid**  $C_{19}H_{25}ON_3 = C_6H_5 \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isopropyl-phenylhydrazin und 2.4.5-Trimethyl-phenylisocyanat (Bd. XII, *S.* 1155) (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], *S.* 41). — Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 155°.

**1-Isopropyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{16}H_{19}N_3S = C_6H_5 \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Isopropyl-phenylhydrazin mit der äquimolekularen Menge Phenylsenföf (MICHAELIS, PHILIPS, *A.* 252, 280). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *A.* 252, 281; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 182). *F.*: 116° (*M.*, *P.*).

**1-Isobutyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{17}H_{21}N_3S = C_6H_5 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen  $\alpha$ -Isobutyl-phenylhydrazin und Phenylsenföf in wenig Alkohol (MICHAELIS, PHILIPS, *A.* 252, 284). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 140°.

**1-Isoamyl-1.4-diphenyl-semicarbazid**  $C_{18}H_{23}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isoamyl-phenylhydrazin und Phenylisocyanat (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], *S.* 40). — Krystallpulver. *F.*: 220°.

**1-Isoamyl-1-phenyl-4-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-semicarbazid**  $C_{21}H_{29}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isoamyl-phenylhydrazin und 2.4.5-Trimethyl-phenylisocyanat (Bd. XII, *S.* 1155) (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], *S.* 41). — Nadeln. *F.*: 215°. Löslich in Alkohol.

**1-Isoamyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{18}H_{23}N_3S = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isoamyl-phenylhydrazin und Phenylsenföf (MICHAELIS, PHILIPS, *A.* 252, 285). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 160°.

**1-Allyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{16}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin und Phenylsenföf (MICHAELIS, CLAESSEN, *B.* 22, 2237; MARCKWALD, *B.* 25, 3114). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 103° (*Mr.*, *Cl.*), 108° (*Ma.*).

**N,N-Diphenyl-hydrazin - N' - carbonsäureäthylester**,  $\omega,\omega$ -Diphenyl-carbazinsäure-äthylester  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von Phenyl-



hydrazin- $\beta$ -carbonsäure-äthylester (S. 286) mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (GÄTTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1081). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

**N.N-Diphenyl-hydrazin-N'-carbonsäurechlorid**,  $\omega,\omega$ -Diphenyl-carbazinsäurechlorid  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot COCl$ . *B.* Durch Einfließenlassen einer aus 5 g salzsaurem N.N-Diphenyl-hydrazin (S. 122) gewonnenen Benzol-Lösung des freien N.N-Diphenyl-hydrazins in eine warme Lösung von 5 g Phosgen in Benzol (ACREE, *B.* 36, 3156). — Weißer Niederschlag. — Zersetzt sich bei 140–150° nahezu quantitativ in Chlorwasserstoff und Carbonyl-diphenyl-hydrazin (S. 310). Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Wasser entsteht 1.1.5.5-Tetraphenyl-carbohydrazid (s. u.). Dieses bildet sich auch bei der Einw. von N.N-Diphenyl-hydrazin auf N.N-Diphenyl-hydrazin-N'-carbonsäurechlorid in Benzol.

**1.1-Diphenyl-semicarbazid**  $C_{13}H_{13}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Vermischen der wäßr. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem N.N-Diphenyl-hydrazin (MICHAELIS, *B.* 41, 1432). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 195°. Löslich in reiner konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Geht beim Schmelzen teilweise in  $\omega,\omega'$ -Bis-diphenylamino-biuret (s. u.) über.

**1.1.4-Triphenyl-semicarbazid**  $C_{19}H_{17}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N.N-Diphenyl-hydrazin und Phenylisocyanat (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 28). Aus N.N-Diphenyl-hydrazin-N'-carbonsäurechlorid (s. o.) und Anilin in Benzol (ACREE, *B.* 36, 3157). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (R.), 206–207° (A.).

$\omega,\omega'$ -Bis-diphenylamino-biuret  $C_{26}H_{23}O_2N_5 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N(C_6H_5)_2$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen N.N-Diphenyl-hydrazin und Harnstoff auf 180° (MICHAELIS, *B.* 41, 1431). Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Biuret mit 2 Mol.-Gew. N.N-Diphenyl-hydrazin auf 190° (M.). Beim Schmelzen von 1.1-Diphenyl-semicarbazid (s. o.) (M.). — Weiße Nadelchen (aus Nitrobenzol und Alkohol). F: 253°. Fast unlöslich in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in heißem Nitrobenzol; löslich in reiner konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

**N'-Cyan-N.N-diphenyl-hydrazin**  $C_{13}H_{11}N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CN$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Essigsäure bestimmt (TIVOLI, *G.* 22 II, 381). — *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in eine äther. Lösung von N.N-Diphenyl-hydrazin (T., *G.* 22 II, 379). — Krystalle. F: 97°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. Sehr unbeständig. —  $C_{13}H_{11}N_3 + 2 HCl$ . Nadelchen. F: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroin, Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther. Gibt an Wasser alle Salzsäure ab. Ist beständig an der Luft. — Pikrat  $C_{13}H_{11}N_3 + C_6H_5O_7N_3$ . Granatrote Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Benzol). F: 217° (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

**1.1.5.5-Tetraphenyl-carbohydrazid**  $C_{25}H_{23}ON_4 = [(C_6H_5)_2N \cdot NH]_2CO$ . *B.* Beim Hinzufügen der theoretischen Menge Phosgen in Toluol zu einer benzolischen Lösung von N.N-Diphenyl-hydrazin (ACREE, *B.* 36, 3157). Bei der Einw. der theoretischen Menge N.N-Diphenyl-hydrazin auf in Benzol gelöstes N.N-Diphenyl-hydrazin-N'-carbonsäurechlorid (s. o.) (A.). Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von N.N-Diphenyl-hydrazin-N'-carbonsäurechlorid mit Wasser (A.). Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Carbonyl-diphenyl-hydrazin (S. 310) mit N.N-Diphenyl-hydrazin mit oder ohne Benzol am Rückflußkühler (A.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 239–240°. Färbt sich an der Luft blau. Schwache Säure.

**1.1-Diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{13}N_3S = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in essigsaurer Lösung bestimmt (TIVOLI, *G.* 22 II, 386). — *B.* Beim Eintröpfeln von Ammoniumsulfid in eine gekühlte alkoholische Lösung von salzsaurem N'-Cyan-N.N-diphenyl-hydrazin (s. o.) (T., *G.* 22 II, 385). — Farblose Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 202°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Aceton.

**4-Methyl-1.1-diphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Kochen einer alkoh. Lösung von Methylsenföl und N.N-Diphenyl-hydrazin (MARCKWALD, *B.* 25, 3113). — F: 203–204° (Zers.). Schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

**1.1.4-Triphenyl-thiosemicarbazid**  $C_{19}H_{17}N_3S = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei kurzem Kochen einer alkoh. Lösung von Phenylsenföl und N.N-Diphenyl-hydrazin (M., *B.* 25, 3113). — F: 181°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Eisessig, leicht in heißem Eisessig. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

**N.N-Diphenyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäure**,  $\omega,\omega$ -Diphenyl-dithiocarbazinsäure  $C_{13}H_{12}N_2S_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CS_2H$ . *B.* Bei kurzem Stehen von N.N-Diphenyl-hydrazin mit Schwefelkohlenstoff (STAHEL, *A.* 258, 249). — Goldgelbe Prismen. Schmilzt gegen 109° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton; löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Zersetzt sich beim Liegen an der

Luft. Bei der Destillation entstehen Diphenylamin, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird außer diesen Produkten noch Rhodanwasserstoffsäure gebildet.

**1.2.4-Triphenyl-thiosemicarbazid**  $C_9H_7N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von Hydrazobenzol (S. 123) und Phenylsenföl (MARCKWALD, *B.* 25, 3115). — F: 173—174°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Benzol, Toluol und Eisessig.

**1.4-Diphenyl-1-formyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CHO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch kurzes Aufkochen von 1.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 288) mit höchstkonzentrierter Ameisensäure im Überschuß (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 263). — Blättchen (aus Alkohol). F: 170° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Benzol, fast unlöslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen im Ölbad auf 180° 1.4-Diphenyl-3.5.-endoxy-1.2.4-triazolin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4671).

**$\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -acetyl-carbazinsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (S. 286) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (HELLER, *A.* 263, 281). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 97° und schmilzt bei 102—103°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton und Benzol. — Reduziert nicht Fehling'sche Lösung.

**1-Phenyl-1-acetyl-semicarbazid**  $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 236) mit Kaliumcyanat und Essigsäure (WIDMAN, *B.* 27, 2965). Beim Kochen von 10 g 1-Phenyl-semicarbazid (S. 287), verteilt in 50 g Benzol, mit der Lösung von 6 g Acetylchlorid in Benzol (W., *B.* 29, 1947). — Blätter (aus heißem Alkohol). F: 196—197° (Zers.).

**1.4-Diphenyl-1-acetyl-semicarbazid**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 288) und Essigsäureanhydrid (VAHLE, *B.* 27, 1516; BUSCH, FREY, *B.* 36, 1369). Aus  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin und Phenylisocyanat (B. F.). — Nadelchen (aus Essigester). F: 192° (B. F.).

**1-Phenyl-1-chloracetyl-semicarbazid**  $C_9H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2Cl) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1-Phenyl-semicarbazid und Chloracetylchlorid (WIDMAN, *B.* 29, 1947). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 182°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

**S-Methyl-1.4-diphenyl-1-acetyl-isothiosemicarbazid**  $C_{16}H_{17}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch kurzes Erhitzen von S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (S. 298) mit Essigsäureanhydrid (BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 343). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139—140°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther und Gasolin. Schwache Base. — Spaltet beim Kochen mit alkoh. Kali Methylmercaptan ab.

**$\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -acetyl-dithiocarbazinsäure-methylester**  $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Natronlauge oder Pyridin auf 3-Phenyl-2-jod-5-methylmercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N$  (Syst. No. 4506) (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 252). — Wasserhelle Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther.

**$\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäurebenzylester,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -acetyl-dithiocarbazinsäure-benzylester**  $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Kochen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-benzylester (S. 301) mit Essigsäureanhydrid (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] 61, 343). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°. — Läßt sich durch Methylierung in ein braunes Öl überführen, aus dem durch alkoh. Salzsäure  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 236) abgespalten wird.

**N''-Anilino-N.N'-diphenyl-N'-acetyl-guanidin**  $C_{21}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 1/2-stdg. Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) und Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) bei 160—200° (SCHALL, *J. pr.* [2] 58, 462, 463). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°.

Verbindung  $C_{21}H_{17}ON_4Br_3$ . *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf eine Eisessiglösung des N''-Anilino-N.N'-diphenyl-N'-acetyl-guanidins (s. o.) (SCH., *J. pr.* [2] 58, 463). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 227° unter Rotfärbung.

**N''-Anilino-N,N'-di-p-tolyl-N'-acetyl-guanidin**  $C_{23}H_{24}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und Di-p-tolyl-carbodiimid (Bd. XII, S. 955) bei 160—200° (SCHALL, *J. pr.* [2] 61, 446). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 200°.

Verbindung  $C_{23}H_{22}ON_4Br_2$ . *B.* Aus N''-Anilino-N,N'-di-p-tolyl-N'-acetyl-guanidin (s. o.) mit der berechneten Menge Brom in Eisessig (SCH., *J. pr.* [2] 61, 446). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 215°.

Verbindung  $C_{21}H_{21}O_2N_5$ . *B.* Aus N''-Anilino-N,N'-di-p-tolyl-N'-acetyl-guanidin (s. o.) durch Eisessig-Salpetersäure, neben einem in Alkohol leicht löslichen Körper (SCH., *J. pr.* [2] 61, 446). — Dunkelrot. Schmilzt unscharf bei 208°.

**1-Phenyl-1-propionyl-semicarbazid**  $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1-Phenyl-semicarbazid (S. 287) und Propionylchlorid in Benzol (WIDMAN, *B.* 29, 1946, 1948). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). *F.*: 185—186° (Zers.). — Beim Erwärmen mit 10 $\frac{0}{0}$ iger Kalilauge entsteht 1-Phenyl-5-äthyl-1.2.4-triazolon-(3)  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \text{---} NH \\ | \qquad \qquad | \\ C_2H_5 \cdot C = N \text{---} CO \end{matrix}$  (Syst. No. 3872).

**1-Phenyl-1-butyryl-semicarbazid**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1-Phenyl-semicarbazid und Butyrylchlorid in Benzol (W., *B.* 29, 1946, 1950). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 184°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. — Beim Erwärmen in verd. Kalilauge entsteht 1-Phenyl-5-propyl-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. No. 3872).

**1-Phenyl-1-isobutyryl-semicarbazid**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Sulfat des  $\alpha$ -Isobutyryl-phenylhydrazins (S. 247) und Kaliumcyanat oder beim Kochen von 1-Phenyl-semicarbazid mit Isobutyrylchlorid in Benzol (W., *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16; *B.* 29, 1949). — Nadeln. *F.*: 219° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Alkohol. Verdünnte Kalilauge erzeugt 1-Phenyl-5-isopropyl-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. No. 3872).

**1-Phenyl-1-isovaleryl-semicarbazid**  $C_{12}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1-Phenyl-semicarbazid und Isovalerylchlorid in Benzol (W., *B.* 29, 1946, 1950). — Nadeln. *F.*: 209—210°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. — Verdünnte Kalilauge erzeugt 1-Phenyl-5-isobutyl-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. No. 3872).

**1-Phenyl-1-benzoyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 250) und Kaliumcyanat (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1716; WIDMAN, *B.* 29, 1951). Aus 1-Phenyl-semicarbazid und Benzoylchlorid (W.; YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 202; *C.* 1898 I, 95). — Existiert in drei Formen von den Schmelzpunkten 202—203°, 205—206° und 210—211°; die drei Formen unterscheiden sich in der Krystallform, Löslichkeit und Dichte und lassen sich ineinander überführen (Y., A., *C.* 1898 I, 96). — Beim Behandeln mit 10 $\frac{0}{0}$ iger Alkalilauge entsteht 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. No. 3876) (W.; Y., A., *Soc.* 71, 202).

**N'-Benzoylanilino-N-benzoyl-guanidin**  $C_{21}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Schütteln von Anilino-guanidin (S. 290) mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* 29, 79). — Krystallinisch. *F.*: 156° (Zers.). — Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-benzoylimid (Syst. No. 3876).

**N''-Benzoylanilino-N-p-tolyl-N'-benzoyl-guanidin**  $C_{28}H_{24}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 250) und S-Äthyl-N-p-tolyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff (Bd. XII, S. 952) in Alkohol auf dem Wasserbade (WH., B., *Am.* 29, 81). — Farblose Nadeln. *F.*: 279° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge entsteht 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-p-tolylimid (Syst. No. 3876).

**$\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-O-äthylester,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -benzoyl-thiocarbazinsäure-O-äthylester**  $C_{16}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-O-äthylester (S. 293) und Benzoylchlorid (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 68). — Pyramiden (aus Alkohol). *F.*: 173°. Löslich in Alkali.

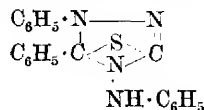
**$\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-äthylester,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -benzoyl-thiocarbazinsäure-S-äthylester**  $C_{16}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Monothiokohlenensäure-diäthylester-phenylhydrazon (S. 308) und Benzoylchlorid (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 70). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-äthylester (S. 294) mit Benzoylchlorid auf 100° (WH., B.). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). *F.*: 138—139°. Löslich in Alkali. — Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure entsteht Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-äthylester. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Carbanilid (Bd. XII, S. 352).

**1.4-Diphenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid**  $C_{20}H_{17}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin und der berechneten Menge Phenylsenföf (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **20**, 1717). — Kryställchen. F: 310°. Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol.

**S-Äthyl-1-phenyl-1.4-dibenzoyl-isothiosemicarbazid**  $C_{23}H_{21}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von Dithiokohlensäure-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) mit  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin in Alkohol (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 79). — Platten (aus Benzol). F: 170—171°. Schwer löslich in Alkohol. — Beim Kochen mit alkoh. Ammoniak entsteht zunächst N'-Benzoylanilino-N-benzoyl-guanidin (S. 306) und darauf 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolin-(3)-benzoylimid (Syst. No. 3876).

$\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester  $C_{13}H_{14}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (S. 300) durch Benzoylchlorid und Natronlauge (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] **61**, 341). Durch Erwärmen von 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin  $C_6H_5 \cdot N-N$  (Syst. No. 4510) mit verd. Natronlauge (B., KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 223). — Blättchen (aus Alkohol). F: 202° (Zers.); fast unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig; hat stark saure Eigenschaften (B., L.).

$\alpha$ -[Phenylhydrazono-benzyl]-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -[phenylhydrazono-benzyl]-dithiocarbazinsäure-methylester  $C_{21}H_{20}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N[C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5] \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4510) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in kaltem Alkohol (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 235). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 145—146° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther, schwer in Alkohol. Ist schwache Säure und Base. — Wird durch siedende alkoh. Säuren in Phenylhydrazin und  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (s. o.) gespalten. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht unter Entwicklung von Methylmercaptan das 4-Anilino-1.5-diphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4671).



$\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäureäthylester,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -benzoyl-dithiocarbazinsäure-äthylester  $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kochen von 2-Jod-5-äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4510) mit Alkohol, Wasser oder verd. Natronlauge (BUSCH, SPITTA, *J. pr.* [2] **67**, 241). — Blättchen oder Nadeln. F: 165° (B., LINGENBRINK, *J. pr.* [2] **61**, 343). Fast unlöslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Chloroform (B., S.).

$\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäurebenzylester,  $\omega$ -Phenyl- $\omega$ -benzoyl-dithiocarbazinsäure-benzylester  $C_{21}H_{18}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_6H_5$ . Nadeln. F: 179° (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] **61**, 343).

N''-Anilino-N-N'-diphenyl-N''-benzoyl-guanidin  $C_{26}H_{22}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Zusammenschmelzen von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255) und Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) bei 160—200° (SCHALL, *J. pr.* [2] **58**, 463). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°.

**1-Phenyl-1-cuminoyl-semicarbazid**  $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Sulfat des  $\alpha$ -Cuminoyl-phenylhydrazins und Kaliumcyanat in wäbr. Alkohol (WIDMAN, *B.* **26**, 948; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] **16**). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 209°. Schwer löslich in warmem Alkohol.

**1-Phenyl-1-cinnamoyl-semicarbazid**  $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Erwärmen von 1-Phenyl-semicarbazid mit Zimtsäurechlorid in Benzol (WIDMAN, *B.* **29**, 1946, 1952). — Nadeln. F: 241—242°. Äußerst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Beim Schütteln mit sehr verd. Kalilauge entsteht 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazolin-(3) (Syst. No. 3877).

$\alpha\alpha'$ -Oxalyl-bis-[ $\beta$ -guanyl-phenylhydrazin]  $C_{16}H_{15}O_2N_8 = C_6H_5 \cdot N[NH \cdot C(NH) \cdot NH_2] \cdot CO \cdot CO \cdot N[NH \cdot C(NH) \cdot NH_2] \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Erhitzen von salzsäurem Anilino-guanidin (S. 290) mit überschüssigem Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumcarbonat bei ca. 150° (CUNEO, *G.* **29** I, 104). — Pikrat  $C_{16}H_{18}O_2N_8 + 2C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol.

**1.4-Diphenyl-semicarbazid-malonylsäure-(2)-äthylester**  $C_{18}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und **1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-malonyl-**

**säure-(2)-äthylester**  $C_{18}H_{19}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Die von MICHAELIS, BURMEISTER, *B.* 25, 1505 unter dieser Formel beschriebenen Verbindungen sind nach einer Privatmitteilung von BUSCH wahrscheinlich als 2,4-Diphenyl-semicarbazid-malonylsäure-(1)-äthylester  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid-malonylsäure-(1)-äthylester  $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  aufzufassen und daher als solche S. 285, 286 eingeordnet.

c) Derivate des Carbonylphenylhydrazins  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CO$ .

**Phenylhydrazono-methan-disulfonsäure**  $C_7H_5O_6N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(SO_3H)_2$ . B. Das Dikaliumsalz bildet sich bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Trikaliumsalz der Sulfohydrazimethylendisulfonsäure  $(HO_3S)_2C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \cdot SO_3H \end{smallmatrix}^1$  (Syst. No. 3557), gelöst in 8 Tln.

Wasser, mit einer konz. Lösung von  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Benzoldiazoniumacetat (v. PECHMANN, *B.* 29, 2164). Das Dikaliumsalz entsteht ferner aus der Verbindung  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C(SO_3K)_2$  (Syst. No. 2248) durch Stehenlassen oder besser Erwärmen der neutralen oder wäbrig-alkalischen Lösung oder durch Einw. verd. Salzsäure (v. P.). Entsteht auch bei der Reduktion von N.N'-Diphenyl-formazan-C-sulfonsäure  $C_6H_5 \cdot N : N : C(SO_3H) \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (v. P.). —  $K_2C_7H_6O_6N_2S_2$ . Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat violett gefärbt. Beim Kochen mit Säuren werden schweflige Säure und Phenylhydrazin abgespalten. Salpetrige Säure erzeugt eine schwefelfreie, in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt  $88-90^\circ$ . Mit alkal. Diazobenzol-Lösung entsteht die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C(SO_3K)_2$ .

**Kohlensäure-oxim-phenylhydrazon**  $C_7H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu Benzolazoformaldoxim  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot OH$ , Syst. No. 2092.

**Phenylhydrazono-isonitromethanmethyläther**  $C_8H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C : NO \cdot O \cdot CH_3$ . Vgl. hierzu Benzolazo-isonitromethanmethyläther  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH : NO \cdot O \cdot CH_3$ , Syst. No. 2092.

**Jodnitromethylen-phenylhydrazin, Phenylhydrazono-jodnitromethan (Benzol-azo-jodnitromethan)**  $C_7H_6O_2N_3I = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : Cl \cdot NO_2$ . B. Aus dem Natriumsalz des Jodnitromethans (Bd. I, S. 77) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung unter Kühlung (RUSSANOW, *B.* 25, 2636). — Orangegelbe Nadelchen. F:  $110-112^\circ$  (Zers.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot.

**Kohlensäure-bis-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu N.N'-Diphenyl-formazan  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : N : N \cdot C_6H_5$ , Syst. No. 2092.

**Monothiokohlensäure-phenylhydrazon**  $C_7H_5ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(OH) \cdot SH$ . Vgl. hierzu Phenylhydrazin- $\beta$ -monothiocarbonsäure  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot SH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot OH$ , S. 293.

**Monothiokohlensäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-O-äthylester (S. 293) mit Äthyljodid und KOH in alkoh. Lösung (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 68). Neben Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-O-äthylester beim Erhitzen von Äthylxanthogensäure-äthylester (Bd. III, S. 210) mit Phenylhydrazin (W., B., *Am.* 24, 62, 66, 68). — Kp<sub>20</sub>:  $198^\circ$ . Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot. — Beim Erhitzen mit Thiobenzoesäure auf dem Wasserbade entstehen Thiobenzoesäure-S-äthylester (Bd. IX, S. 420) und Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-äthylester (S. 294). Bei der Einw. von Benzoylchlorid bildet sich  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-äthylester (S. 306).

**Dithiokohlensäure-phenylhydrazon**  $C_7H_5N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(SH)_2$ . Vgl. hierzu Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2H$ , S. 299.

**Dithiokohlensäure-dimethylester-phenylhydrazon**  $C_9H_{12}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Behandeln des Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylesters (S. 300) mit Methyljodid und alkoh. Kali (BUSCH, LINGENBRINK, *B.* 32, 2621). — Öl. — Wird durch

<sup>1</sup>) Entsprechend der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STAUDINGER (*Helv. chim. Acta* 5, 94) ist der von v. PECHMANN als Hydrazinverbindung formulierte Körper als Hydrazon  $(HO_3S)_2C : N \cdot NH \cdot SO_3H$  aufzufassen.

Mineralsäuren in Phenylhydrazin und Dithiokohlensäuredimethylester resp. dessen Zerfallsprodukte Methylmercaptan und Kohlendioxyd gespalten (B., L., *J. pr.* [2] **61**, 337). —  $C_6H_5N_2S_2 + HCl$ . Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol (B., L., *B.* **32**, 2621).

**Dithiokohlensäure - methylester - [2 - nitro - benzylester] - phenylhydrazon**  
 $C_{15}H_{15}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch Einw. der berechneten Menge 2-Nitro-benzylchlorid auf Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (S. 300) in alkoh. Kali (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] **61**, 338). — Orangefarbene Nadeln (aus Äther-Gasolin). F: 60—61°. Leicht löslich in Benzol und Äther, etwas schwerer in Alkohol, schwer in Gasolin.

**Dithiokohlensäure - methylester - [4 - nitro - benzylester] - phenylhydrazon**  
 $C_{15}H_{15}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, *B.* **34**, 1119; **45** [1912], 76 Anm.).

a) Höherschmelzende Form  $C_{15}H_{15}O_2N_3S_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N \\ | \\ O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S \cdot CH_3 \end{matrix}$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzyl]-ester (S. 301) mit der berechneten Menge Methyljodid in wäbrig-alkoholischer Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade (B., *B.* **34**, 1124). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Äther und siedendem Alkohol, sehr schwer in Gasolin. — Wandelt sich durch 1-stdg. Erhitzen im Wasserbade teilweise in die niedriger-schmelzende Form (s. u.) um.

b) Niedrigerschmelzende Form  $C_{15}H_{15}O_2N_3S_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N \\ | \\ CH_3 \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (S. 300) mit der berechneten Menge 4-Nitro-benzylchlorid in wäbrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-lösung auf dem Wasserbade (B., *B.* **34**, 1124). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Äther und siedendem Alkohol, sehr schwer in Gasolin. — Geht durch 1-stdg. Erhitzen im Wasserbade teilweise in die höherschmelzende Form (s. o.) über.

**Dithiokohlensäure - äthylester - [4 - nitro - benzylester] - phenylhydrazon**  
 $C_{16}H_{17}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, *B.* **34**, 1119; **45** [1912], 76 Anm.).

a) Höherschmelzende Form  $C_{16}H_{17}O_2N_3S_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N \\ | \\ C_2H_5 \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäureäthylester (S. 301) mit der berechneten Menge 4-Nitro-benzylchlorid in wäbrig-alkoholischer Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade (B., *B.* **34**, 1125). — Scharlachrote Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 75°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Äther, viel schwerer in Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form  $C_{16}H_{17}O_2N_3S_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N \\ | \\ O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzyl]-ester (S. 301) mit der berechneten Menge Äthyljodid in wäbrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-lösung auf dem Wasserbade (B., *B.* **34**, 1125). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 40° und schmilzt bei 42°. Verhält sich gegen Solvenzien wie die höherschmelzende Form.

**Dithiokohlensäure-dibenzylester-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{19}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Bei kurzem Kochen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäurebenzylester (S. 301) mit Benzylchlorid in alkoh. Alkali am Rückflußkühler (BUSCH, LINGENBRINK, *B.* **32**, 2621). — Öl.

**Dithiokohlensäure - bis - [2 - nitro - benzylester] - phenylhydrazon**  $C_{21}H_{19}O_4N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . *B.* Aus phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäurem Kalium und der äquimolekularen Menge 2-Nitro-benzylchlorid in verd. Alkohol, neben Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-[2-nitro-benzyl]-ester (S. 301) (BUSCH, *B.* **34**, 1124). — Goldgelbe Nadeln. F: 94—95°.

**Dithiokohlensäure - benzylester - [4 - nitro - benzylester] - phenylhydrazon**  
 $C_{22}H_{19}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Existiert in zwei stereo-isomeren Formen (B., *B.* **34**, 1119; **45** [1912], 76 Anm.).

a) Höherschmelzende Form  $C_{22}H_{19}O_2N_3S_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N \\ | \\ O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzyl]-ester (S. 301) mit der berechneten Menge Benzylchlorid in wäbrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-

lösung auf dem Wasserbade (B., B. 34, 1126). — Orangegelbe Nadeln. Erweicht über  $101^{\circ}$  und schmilzt bei  $103^{\circ}$ . Zeigt ähnliches Verhalten gegenüber Solvenzien wie die niedrigerschmelzende Form (s. u.). — Geht bei 1-stdg. Schmelzen bei  $110$ — $120^{\circ}$  teilweise in die niedrigerschmelzende Form über.

b) Niedrigerschmelzende Form  $C_{21}H_{19}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäurebenzylester (S. 301) mit der berechneten Menge 4-Nitro-benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade (B., B. 34, 1126). — Orangerote Blättchen oder Nadelchen. F:  $98^{\circ}$ . Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Geht bei 1-stdg. Schmelzen bei  $110$ — $120^{\circ}$  teilweise in die höherschmelzende Form (S. 309) über.

Dithiokohlensäure-[2-nitro-benzylester]-[4-nitro-benzylester]-phenylhydrazon  $C_{21}H_{19}O_4N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . Existiert in zwei stereoisomeren Formen (B., B. 34, 1119; 45 [1912], 76 Anm.).

a) Höherschmelzende Form  $C_{21}H_{19}O_4N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N$

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzyl]-ester (S. 301) mit der berechneten Menge 2-Nitro-benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade (B., B. 34, 1126). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F:  $107^{\circ}$ . Verhält sich gegen Solvenzien wie die niedrigerschmelzende Form (s. u.). — Geht beim Erhitzen auf ca.  $120^{\circ}$  teilweise in die niedrigerschmelzende Form über.

b) Niedrigerschmelzende Form  $C_{21}H_{19}O_4N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N$

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-[2-nitro-benzyl]-ester (S. 301) mit der berechneten Menge 4-Nitro-benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade (B., B. 34, 1126). — Granatrote Prismen (aus Alkohol-Äther). F:  $81^{\circ}$ . Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Geht beim Erhitzen auf ca.  $120^{\circ}$  teilweise in die höherschmelzende Form (s. o.) über.

Dithiokohlensäure-bis-[4-nitro-benzylester]-phenylhydrazon  $C_{21}H_{19}O_4N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . B. Aus phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethyl-ester und der äquimolekularen Menge 4-Nitro-benzylchlorid in verd. Alkohol, neben Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzyl]-ester (S. 301) (B., B. 34, 1123). — Scharlachrote Spieße (aus Eisessig). F:  $148^{\circ}$ . Leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

Bis-phenylhydrazon des Äthylen-bis-dithiokohlensäuremethylesters  $C_{18}H_{22}N_4S_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2]_2$ . B. Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethyl-ester (S. 300) und Äthylenbromid in alkalisch-alkoholischer Lösung (BUSCH, LINGENBRINK, J. pr. [2] 61, 339). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $113$ — $114^{\circ}$ . Leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Äther und siedendem Eisessig, ziemlich schwer in Gasolin. — Wird von konz. Salzsäure unter Salzbildung aufgenommen. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure + etwas Eisessig tritt Zersetzung ein.

Kohlensäure-mono-diphenylhydrazon, Carbonyl-diphenyl-hydrazin  $C_{13}H_{10}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CO$ . B. Durch Erhitzen von N.N-Diphenyl-hydrazin-N'-carbonsäurechlorid (S. 304) auf  $140$ — $150^{\circ}$ , neben Chlorwasserstoff (ACREE, B. 36, 3156, 3158). — Liefert mit N.N-phenyl-hydrazin 1.1.5.5-Tetraphenyl-carbohydrazid (S. 304).

Kohlensäure-phenylhydrazon-acetylphenylhydrazon  $C_{16}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot N : CO \cdot CH_3 \cdot N : C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu N.N'-Diphenyl-N-acetyl-formazan  $C_8H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot N : N \cdot C_6H_5$ , Syst. No. 2092.

Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylphenylhydrazon  $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethyl-ester (S. 307) und Methyljodid in alkalisch-alkoholischer Lösung (BUSCH, LINGENBRINK, J. pr. [2] 61, 342). — Vierseitige Säulen (aus verd. Alkohol). F:  $110$ — $111^{\circ}$ . Ziemlich leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Chloroform. Siedende alkoholische Salzsäure spaltet in Methylmercaptan und  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin.

d) Derivate der Phenylhydrazin- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbonsäure  $C_6H_5 \cdot N(CO_2H) \cdot NH \cdot CO_2H$ .

Phenylhydrazin- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbonsäure-diäthylester  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin in Wasser und Pyridin mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (BUSCH, HEINRICHS, *B.* 33, 458). Aus Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester (S. 276) und Chlorameisensäureäthylester in gekühlter ätherischer Lösung oder durch Kochen von Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (S. 286) mit Chlorameisensäure-äthylester in Benzol (RÜPE, LABHARDT, *B.* 32, 13). — Prismen (aus Petrol-äther). *F.*: 58–59° (B., H.). Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (R., L.). — Liefert beim Kochen mit Anilin N.N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352) (R., L.).

Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid  $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot N(COCl) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Eingießen einer heißen benzolischen Lösung von 10 g Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (S. 286) in 65–70 g einer erwärmten 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol (BUSCH, STERN, *J. pr.* [2] 60, 238; B., HEINRICHS, *B.* 33, 460). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 101° (B., S.). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (B., S.). — Durch Destillation oder durch Einw. kalter verdünnter Kalilauge entsteht 3-Phenyl-5-äthoxy-1.3.4-oxdiazolon-(2)

$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N$  (Syst. No. 4577) (B., S.). Auch bei der Einw. von wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak entsteht diese Verbindung, während mit primären Aminen Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäureamide (s. u.) gebildet werden (B., H., *B.* 34, 2331).

Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäure- $\beta$ -carbonsäureamid, 1-Phenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)  $C_8H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 312) mit der berechneten Menge wäßr. Kalilauge (ACREE, *B.* 37, 621). — Das Kaliumsalz wird in wäßr. Lösung

durch Salzsäure in 1-Phenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH$  (Syst. No. 3888) übergeführt; es geht beim Erhitzen auf 150° in 1-Phenyl-urazol-kalium über. Das Silbersalz gibt beim Erhitzen auf 150° 1-Phenyl-urazol-silber. —  $KC_8H_8O_3N_3$ . —  $AgC_8H_8O_3N_3$ . Körniger Niederschlag.

Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäuremethylanilid, 4-Methyl-2-phenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{11}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von 33%iger wäßr. Methylaminlösung auf in wenig Alkohol gelöstes Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (s. o.) (BUSCH, HEINRICHS, *B.* 34, 2332). — Nadeln (aus Benzol-Gasolin). *F.*: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und heißem Wasser, fast unlöslich in Gasolin. — Wird von verdünnter Natronlauge in 4-Methyl-1-phenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH$  (Syst. No. 3888) übergeführt.

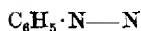
Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäureäthylamid, 4-Äthyl-2-phenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{12}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (s. o.) und Äthylamin analog der vorangehenden Verbindung (B., H., *B.* 34, 2334). — Nadelchen (aus Benzol-Gasolin). *F.*: 113°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Äther und heißem Wasser, fast unlöslich in Gasolin.

Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäureanilid, 2,4-Diphenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_6H_7O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (s. o.) durch gelindes Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Anilin in konzentrierter alkoholischer Lösung (B., H., *B.* 34, 2335). Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (S. 286) und Phenylisocyanat in Benzol (B., H.). — Prismen mit  $\frac{1}{2} C_2H_6O$  (aus Alkohol). *F.*: 123°. Schmilzt alkoholfrei bei 131°. — Wird von warmer verdünnter Natronlauge in 1.4-Diphenyl-urazol  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH$  (Syst. No. 3888) übergeführt.

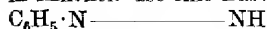
Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäuremethylanilid, 4-Methyl-2,4-diphenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{17}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (s. o.) und Methylanilin (BUSCH, *B.* 34, 2316). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 117°.







$\text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 4577) (BUSCH, *C.* 1901 I, 936). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 195—196°. Sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, schwer in siedendem Benzol, leicht in Alkohol. Ist eine Base. — Liefert mit Alkali 4-Diäthylamino-1-phenyl-urazol



$\text{OC} \cdot \text{N}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \cdot \text{CO}$  (Syst. No. 3888).

**2,5-Diphenyl-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (S. 311) und Phenylhydrazin in kaltem Alkohol (*B.*, *C.* 1901 I, 935). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und siedendem Benzol, schwer in Ligroin. Ist nicht basisch. — Wird von Quecksilberoxyd zu einer roten Verbindung oxydiert. Liefert, für sich auf 200° erhitzt oder mit Alkalien gelinde erwärmt, 4-Anilino-

1-phenyl-urazol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{NH}$   
 $\text{OC} \cdot \text{N}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}$  (Syst. No. 3888).

**1-Methyl-1,4-diphenyl-carbohydrazid-carbonsäure-(5)-äthylester**  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}[\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (S. 311) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) in Alkohol (*B.*, *B.* 34, 2315). — Nadelchen (aus Alkohol). Erweicht bei 162° und schmilzt bei 164—165°. Sehr schwer löslich in Äther, leichter in siedendem Benzol, leicht in Alkohol und Chloroform. — Durch Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht 4-Methylanilino-1-phenyl-urazol

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{NH}$   
 $\text{OC} \cdot \text{N}[\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CO}$  (Syst. No. 3888).

**2,4-Diphenyl-carbohydrazid-dicarbonensäure-(1,5)-diäthylester**  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4 = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{CO}$ . *B.* Durch Eintropfen von 20 g 20%iger Lösung von Phosgen in Toluol in eine siedende Lösung von 10 g Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (S. 286) in Benzol oder aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (S. 311) und Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (BUSCH, HEINRICHS, *B.* 33, 459, 460). — Nadelchen (aus Ligroin). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

**1,5-Diphenyl-carbohydrazid-dicarbonensäure-(1,5)-diäthylester**  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4 = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}]_2\text{CO}$ . *B.* Man sättigt eine gut gekühlte Lösung von Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester (S. 276) in Äther oder Benzol mit Phosgen und verdunstet das Lösungsmittel bei gelinder Wärme (RUPE, LABHARDT, *B.* 32, 15). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 158—159°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Benzol. — Liefert beim Kochen mit verd. Natron-

lauge 4-Anilino-1-phenyl-urazol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{NH}$   
 $\text{OC} \cdot \text{N}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}$  (Syst. No. 3888).

**Phenylhydrazin -  $\beta$  - carbonsäureäthylester -  $\alpha$  - thiocarbonsäurechlorid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CSCl}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Man läßt eine Ligroinlösung von Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (S. 286) in siedendes Thiophosgen tropfen und kocht 1½—2 Stdn. (BUSCH, STERN, *J. pr.* [2] 60, 239; BUSCH, GROHMANN, *B.* 34, 2326). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol-Gasolin). F: 116° (Zers.) (*B.*, *St.*). — Wird durch Alkali in 3-Phenyl-5-äthoxy-1,3,4-oxdiazolthion-(2)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{N}$   
 $\text{SC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 4577) übergeführt (*B.*, *St.*).

**Phenylhydrazin -  $\beta$  - carbonsäure -  $\alpha$  - thiocarbonsäuremethamid, 4-Methyl-2-phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Man erwärmt 4-Methyl-2-phenyl-thiosemicarbazid (S. 278), in Benzol gelöst, mit Phosgen, in Toluol gelöst, und behandelt nach dem Erhalten mit verd. Natronlauge (BUSCH, OFFERMANN, *B.* 37, 2336). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei ca. 84° und schmilzt bei 90° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Natriumdicarbonat unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt erfolgt Anhydrierung zu 4-Methyl-1-phenyl-5-thio-urazol (Syst. No. 3888). In siedendem Wasser findet bald Umwandlung in dieselbe Verbindung statt.

**Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäure- $\beta$ -thiocarbonsäureamid, 1-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Beim Erwärmen

von 1 Mol.-Gew. 1-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. wäbr. Kalilauge (ACREE, *B.* 37, 622). — Das Kaliumsalz geht beim Erhitzen auf  $150^\circ$  in das Kaliumsalz des 1-Phenyl-3-thio-urazols (Syst. No. 3888) über. —  $KC_6H_5O_2N_3S + 2H_2O$ . Krystalle.

**Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäure- $\beta$ -thiocarbonsäuremethylester, 4-Methyl-1-phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)**  $C_6H_{11}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO_2H) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen des (nicht näher beschriebenen) 4-Methyl-1-phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylesters mit 1 Mol.-Gew. wäbr. Natronlauge (ACREE, *B.* 37, 624). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes auf  $130^\circ$  entsteht das Natriumsalz des 4-Methyl-1-phenyl-3-thio-urazols (Syst. No. 3888). Bei der Einw. von Salzsäure auf das Natriumsalz entsteht 4-Methyl-1-phenyl-3-thiourazol. —  $NaC_9H_{10}O_2N_3S$ .

**Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureanilid- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-methylester, 2,4-Diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester**  $C_{15}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-methylester (S. 293) und Phenylisocyanat (WHEELER, DUSTIN, *Am.* 24, 440). Aus Thiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-[2,4-diphenyl-semicarbazol] (S. 316) mit Chlorwasserstoff in Benzollösung (WH., D., *Am.* 24, 440). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $186^\circ$ . Wird von konz. Schwefelsäure gelöst, aber nicht verändert. — Wird durch Kochen in alkal. Lösung in eine Verbindung vom Schmelzpunkt  $161^\circ$  verwandelt.

**Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -thiocarbonsäureanilid, 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{16}H_{17}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -thiocarbonsäurechlorid (S. 313) und Anilin in Alkohol oder Äther (BUSCH, GROHMANN, *B.* 34, 2327). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $145^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in heißem Benzol und Äther.

**Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureanilid- $\beta$ -thiocarbonsäure-O-äthylester, 2,4-Diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-O-äthylester**  $C_{16}H_{17}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-O-äthylester (S. 293) und Phenylisocyanat (WHEELER, DUSTIN, *Am.* 24, 439). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F:  $114-115^\circ$  (WH., D.). — Bei der Einw. von Äthylbromid + Natriumäthylat entsteht Thiokohlensäure-O-S-diäthylester-[2,4-diphenyl-semicarbazol] (S. 316) (WH., D.), neben 1,4-Diphenyl-3-äthoxy-1,2,4-triazolon-(5)  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N$  (Syst. No. 3891) (WH., STATIROPOULOS, *Am.* 34, 117).

**Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureanilid- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-äthylester, 2,4-Diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-äthylester**  $C_{16}H_{17}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-äthylester (S. 294) und Phenylisocyanat (WHEELER, DUSTIN, *Am.* 24, 439). — F:  $156^\circ$ . Sehr wenig löslich in Alkohol.

**Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester- $\beta$ -thiocarbonsäureamid, 1-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{10}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . F:  $221^\circ$  (ACREE, SHADINGER, *Am.* 39, 257). — Gibt mit wäbr. Kalilauge 1-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1) (S. 313) (ACREE, *B.* 37, 622).

**Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureanilid- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-benzylester, 2,4-Diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-benzylester**  $C_{21}H_{19}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-benzylester (S. 294) und Phenylisocyanat in Benzol (WHEELER, DUSTIN, *Am.* 24, 440). — Prismen oder Platten. F: ca.  $150^\circ$ . Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

**Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureanilid- $\beta$ -thiocarbonsäureanilid**  $C_{26}H_{18}ON_4S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von 2,4-Diphenyl-semicarbazid (S. 277) und Phenylsenföhl (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1368). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $170^\circ$ . Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther. — Hydrochlorid. Nadeln. F:  $190^\circ$ .

**2,5-Diphenyl-thiocarbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{16}H_{18}O_2N_4S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -thiocarbonsäurechlorid (S. 313) und Phenylhydrazin in Äther (BUSCH, GROHMANN, *B.* 34, 2329). — Blättchen. F:  $138^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, viel schwerer in Äther und Benzol.

**Phenylhydrazin- $\beta$ -[thiocarbonsäure-S-äthylester]- $\alpha$ -thiocarbonsäureacetylamid, 2-Phenyl-4-acetyl-thiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-äthylester**  $C_{12}H_{15}O_2N_3S_2 =$

$C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-äthylester (S. 294) und Acetylisothiocyanat (Bd. III, S. 173) in warmem Benzol (WHEELER, DUSTIN, *Am.* 24, 439). — Prismen (aus Benzol). F: 145°. Schwer löslich in Benzol.

Phenylhydrazin- $\beta$ -[thiocarbonsäure-S-äthylester]- $\alpha$ -thiocarbonsäurebenzoylamid, 2-Phenyl-4-benzoyl-thiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-äthylester  $C_{17}H_{17}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -thiocarbonsäure-S-äthylester (S. 294) und Benzoylisothiocyanat (Bd. IX, S. 222) in Benzol (WH., D., *Am.* 24, 439). — Farblose Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 148–150°.

Phenylhydrazin- $\alpha$ -[thiocarbonsäure-O-äthylester]- $\beta$ -thiocarbonsäureamid, 1-Phenyl-thiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-O-äthylester  $C_{16}H_{15}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 294) und Monothiokohlsäure-O-äthylester-chlorid (Bd. III, S. 134) in Aceton (ACREE, WILLCOX, *B.* 37, 185). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173° (Zers.) (A., W.). — Einw. von Natronlauge: A., W.; vgl. FROMM, BAUMHAUER, *A.* 361, 338.

Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäuremethylester- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester  $C_{10}H_{12}O_2N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Phenyl-5-methylmercapto-

1.3.4-thiodiazolon-(2)  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{OC} \cdot S \cdot \dot{C} \cdot S \cdot CH_3 \end{array}$  (Syst. No. 4577) durch methylalkoholisches Kali (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] 61, 334). — Sechsseitige Säulen (aus Äther-Gasolin). F: 114°. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer Gasolin.

Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester  $C_{11}H_{14}O_2N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (S. 300) und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] 61, 333). Aus 3-Phenyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolon-(2) durch alkoh. Kali (B., L., *J. pr.* [2] 61, 332). — Säulen (aus Äther-Gasolin). F: 101°. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer Gasolin. Hat saure Eigenschaften.

Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylamid- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester, 4-Äthyl-2-phenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester  $C_{11}H_{15}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (S. 300) und Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1376). — Prismen (aus verd. Alkohol + Äther). Erweicht bei 120° und schmilzt bei 122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und verd. Natronlauge.

Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureanilid- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester, 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester  $C_{15}H_{15}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (S. 300) und Phenylisocyanat in Benzol (BUSCH, WOLPERT, *B.* 34, 319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, siedendem Benzol und Chloroform, kaum löslich in Äther und Ligroin. — Zerfällt durch Erhitzen mit Alkohol auf 120° im geschlossenen Rohr in Phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester und Phenylurethan (Bd. XII, S. 320).

S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)  $C_{15}H_{15}N_3S_3 = C_6H_5 \cdot N[C(C \cdot N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_3] \cdot NH \cdot CS_2 \cdot H$ . — S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid-Salz  $C_{15}H_{15}N_3S_3 + C_{14}H_5N_3S$ . *B.* Aus S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (S. 280) und Schwefelkohlenstoff in Äther (BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 338). — Gelbes Krystallpulver. F: 174°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

N.N'-Diphenylhydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dianilid, Hydrazobenzol-N.N'-dicarbonsäure-dianilid  $C_{26}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Hydrazobenzol und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat mit etwas Benzol auf 150° (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* 23, 490). — Amorph. F: 218–220°. Unlöslich in allen Solvenzien. Wird durch Kochen mit alkoh. Kali nicht verändert. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° Anilin, Benzidin und Kohlendioxyd.

e) Derivate der Carbonylphenylhydrazincarbonsäure  $C_6H_5 \cdot N(CO_2H) \cdot N : CO$ .

**Kohlensäure-phenylhydrazon-[2.4-diphenyl-semicarbazon]**  $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu N.N'-Diphenyl-N-anilinoformyl-formazan  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot N : N \cdot C_6H_5$ , Syst. No. 2092.

**Thiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-[2.4-diphenyl-semicarbazon]**  $C_{17}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-O-äthylester (S. 314) und Methyljodid bei Gegenwart von Natriummethylat in der Kälte (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 441). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109°. — Wird bei der Behandlung der Benzollösung mit Chlorwasserstoff in Äthylchlorid und 2.4-Diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester (S. 314) gespalten.

**Thiokohlensäure-O,S-diäthylester-[2.4-diphenyl-semicarbazon]**  $C_{18}H_{21}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot S \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-O-äthylester (S. 314), Äthylbromid und Natriumäthylat (WH., D., *Am.* **24**, 441). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 111°.

**Dithiokohlensäure-dimethylester-[4-äthyl-2-phenyl-semicarbazon]**  $C_{12}H_{17}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Behandeln von 4-Äthyl-2-phenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (S. 315) mit Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1376). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 106°. Leicht löslich außer in Gasolin.

**Dithiokohlensäure-dimethylester-[2.4-diphenyl-semicarbazon]**  $C_{16}H_{17}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (S. 315) und Methyljodid in alkoh. Kali (B., F., *B.* **36**, 1365). — Prismen (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich. Schwach basisch. — Liefert bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Alkohol + verd. Schwefelsäure, neben Kohlendioxyd und Methylmercaptan, 90% der Theorie an 2.4-Diphenyl-semicarbazid (S. 277).

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und Glykolsäure.*

**[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure**  $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 280 g N-Nitroso-N-phenyl-glycin-äthylester (Bd. XII, S. 583), gelöst in 1500 cem Alkohol, mit 1200 g Zinkstaub und 1300 cem 50%iger Essigsäure und Erhitzen des hierbei entstandenen Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbade (HARRIES, *B.* **28**, 1224). Im Gemisch mit der [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure (S. 321), durch Kochen von 1 Mol.-Gew. Chloressigester (Bd. II, S. 197) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol am Rückflußkühler und Erwärmen des hierbei entstandenen Estergemisches mit Natronlauge (BUSCH, *B.* **36**, 3880). — *Darst.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von 44 g Phenylhydrazin und 40 g Chloressigsäure mit 60 g Kaliumcarbonat, gelöst in ca. 150 cem Wasser, auf dem Wasserbade (BUSCH, *B.* **36**, 3882; vgl. B., MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] **75**, 124). — Täfelchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 167° unter Aufschäumen (H.), bei 168° (B.). Kaum löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Xylol, sehr schwer in absol. Alkohol; leicht löslich in verd. Salpetersäure unter Rotfärbung (H.). Reduziert FEHLINGSche Lösung bei ganz gelindem Erwärmen (H.). —  $NaC_8H_9O_2N_2$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (H.). —  $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther oder aus konz. Salzsäure). Schmilzt bei 170° unter Aufschäumen; sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (B.).

**Äthylester**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Suspension der [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure (BUSCH, *B.* **36**, 3883). Weitere Bildungen s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp.: 157—161° (HARRIES, *B.* **28**, 1225). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (H.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung bei mäßigem Erwärmen (H.). Bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht Diphenyltetrazen-diessigsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2248) (H.). Beim 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester und Formamid (Bd. II, S. 26) im Einschlußrohr auf 130° entsteht 1-Phenyl-5-oxo-

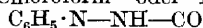
$C_6H_5 \cdot N \cdot N = CH$   
 $H_2C \cdot CO \cdot NH$  (Syst. No. 3872) (H.). Das salzsaure

Salz gibt mit Kaliumcyanat bei gelindem Erwärmen in wäßr. Lösung 1-Phenyl-semicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester (S. 319) (B.), mit Kaliumrhodanid beim Erwärmen in wäßr. Lösung

1-Phenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester (S. 320) (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, B. 40, 1022). —  $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$  (bei 110°). Spieße (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei 195—196° unter Zersetzung (H.). In warmem Wasser leicht löslich (B.). —  $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HNO_3$  (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 143—144° (H.). — Oxalat  $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_2H_2O_4$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 126°; leicht löslich in absol. Alkohol und kaltem Wasser (B.).

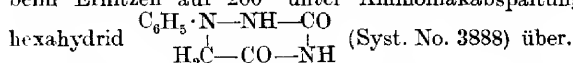
Amid  $C_6H_5ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Neben [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid] (S. 413), beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Chloracetamid (Bd. II, S. 199) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzollösung (RUPE, HEBERLEIN, ROESLER, A. 301, 70). Durch Reduktion von N-Nitroso-N-phenyl-glycin-amid (Bd. XII, S. 583) mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung (RÜ., H., ROE.). — Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in Benzol.

Anilid  $C_6H_5ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kochen von [ $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (S. 318) mit sehr verd. alkoh. Schwefelsäure (WIDMAN, B. 26, 947; Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. [3] 16; B. 27 Ref., 130; vgl. RUPE, HEBERLEIN, A. 301, 64). Als Hauptprodukt, neben etwas [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (S. 321) (BUSCH, Privatmitteilung [1931]) beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Chloracetanilid (Bd. XII, S. 243) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (R., H., A. 301, 58) oder beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Bromacetanilid (Bd. XII, S. 245) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (BUSCH, Privatmitteilung [1931]; vgl. WIDMAN, B. 26, 947; Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. [3] 16; B. 27 Ref., 130). Aus Phenylnitrosamino-essigsäure-anilid (Bd. XII, S. 583) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung (R., H., A. 301, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (W.; R., H.). — Reduziert FEHLINGSCHE Lösung und Silbernitrat schon in der Kälte (R., H.). Wird durch salpetrige Säure in verd. Essigsäure in Phenylnitrosamino-essigsäure-anilid übergeführt (R., H.). Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge, langsamer auch beim Kochen mit Mineralsäuren entsteht eine bei 205° schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Verbindung (R., H.). Beim Behandeln mit Phosgen in Chloroform- oder Eisessiglösung entsteht 1.4-Diphenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazin-hexahydrid



triazin-hexahydrid  $H_2C - CO - N - C_6H_5$  (Syst. No. 3888) (R., H.).

[( $\alpha$ -Phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff  $C_6H_5O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen von Chloracetylharnstoff (Bd. III, S. 62) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (FRERIGHS, BECKURTS, Ar. 237, 348). — Nadeln. F: 188°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht in verd. Säuren. Geht beim Erhitzen auf 200° unter Ammoniakabspaltung in 1-Phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazin-hexahydrid



N-Methyl-N'-[( $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff  $C_{10}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff (Bd. IV, S. 67) und Phenylhydrazin (FR., B., Ar. 237, 349). — Nadeln. F: 185°. Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht in verd. Säuren.

N-Phenyl-N'-[( $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff  $C_{15}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Neben N-Phenyl-N'-[phenylhydrazono-acetyl]-harnstoff (S. 337) aus N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff (Bd. XII, S. 356) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (FR., B., Ar. 237, 350). — Nadeln. F: 180°.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[( $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Neben N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[phenylhydrazono-acetyl]-harnstoff (S. 337) aus (nicht näher beschriebenem) N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-chloracetyl-harnstoff und Phenylhydrazin (FR., B., Ar. 237, 350). — Nadeln. F: 169°.

[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[4-dimethylamino-anilid], N,N-Dimethyl-N'-[( $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-p-phenylendiamin  $C_{16}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus N,N-Dimethyl-N'-chloracetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 95) und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade ohne Lösungsmittel (RUPE, VŠETEČKA, A. 301, 76). — Schwachgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 134—135°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Reduziert Silbernitrat in der Kälte, FEHLINGSCHE Lösung in der Wärme.

[ $\beta$ -Methylen- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid  $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CH_2$ . B. Aus [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (s. o.) und Formaldehyd in alkoh. Lösung (RUPE, HEBERLEIN, A. 301, 60). — Weiß. F: 220° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol, Benzol, Äther, Ligroin.

[ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure (S. 316) mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung (BUSCH, *B.* 36, 3883). — Krystallkörner (aus Alkohol). *F.*: 165—166°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Benzol.

[ $\beta$ -(3-Nitro-benzal)- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung von [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure (S. 316) mit 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) (*B.*, *B.* 36, 3883). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 196—197°. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger leicht in Äther, ziemlich schwer in Benzol.

[ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester (S. 316) und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (HARRIES, *B.* 28, 1226). — Tafeln (aus Äther). Sintert bei 70° und schmilzt bei 73—74°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[ $\beta$ -(3-Nitro-benzal)- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester  $C_{17}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester (S. 316) und 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) (BUSCH, *B.* 36, 3884). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 86°.

[ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-acetamid  $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-amid (S. 317) und Benzaldehyd in alkoh. Lösung (RUPE, HEBERLEIN, ROESLER, *A.* 301, 70). — Krystalle. *F.*: 225°.

[ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid  $C_{21}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (S. 317) mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung (RUPE, HEBERLEIN, *A.* 301, 60). — Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 223°.

[ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-acetyl]-harnstoff  $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-acetyl]-harnstoff (S. 317) mit Benzaldehyd (FREICHS, BECKURTS, *Ar.* 237, 348). — Nadeln. *F.*: 219°.

*N*-Methyl-*N'*-[( $\beta$ -benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff  $C_{17}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von *N*-Methyl-*N'*-[( $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff (S. 317) mit Benzaldehyd (*F.*, *B.*, *Ar.* 237, 349). — Nadeln. *F.*: 238°.

*N*-Phenyl-*N'*-[( $\beta$ -benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff  $C_{22}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus *N*-Phenyl-*N'*-[( $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff (S. 317) und Benzaldehyd (*F.*, *B.*, *Ar.* 237, 350). — Nadelchen. *F.*: 177°.

*N*-[4-Äthoxy-phenyl]-*N'*-[( $\beta$ -benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff  $C_{24}H_{24}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus *N*-[4-Äthoxy-phenyl]-*N'*-[( $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff (S. 317) und Benzaldehyd (*F.*, *B.*, *Ar.* 237, 351). — Nadeln. *F.*: 179°.

[ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-[4-dimethylamino-anilid], *N,N*-Dimethyl-*N'*-[( $\beta$ -benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-*p*-phenylendiamin  $C_{23}H_{24}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[4-dimethylamino-anilid] (S. 317) mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung (RUPE, VŠETČKA, *A.* 301, 77). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 184—185°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

[ $\beta$ -Acetonyliden- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure  $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch allmähliches Eintragen von 4 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat-lösung in ein siedendes Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon (S. 155) und 4 Mol.-Gew. Chloressigsäure-äthylester (Bd. II, S. 197) und Verseifen des entstandenen Esters mit Kali (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 203). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 161—162°. — Wird in alkoh. Lösung von Zinn und Salzsäure zerlegt unter Bildung von Anilinoessigsäure (Bd. XII, S. 468).

[ $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241), Bromacetanilid (Bd. XII, S. 245) und Kalilauge (WIDMAN, *B.* 26, 947; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16; *B.* 27 Ref. 130). Aus [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (S. 317) und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen in Eisessiglösung auf dem Wasserbade (RUPE, HEBERLEIN, *A.* 301, 63). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 169,5° (R., H.), 169—170° (W.). — Durch Kochen mit Alkohol und verd. Schwefelsäure entsteht [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 205° (R., H.).

[ $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-[4-dimethylamino-anilid], **N,N**-Dimethyl-N'-[( $\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-p-phenylendiamin  $C_{18}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[4-dimethylamino-anilid] (S. 317) und Essigsäureanhydrid (RUPE, VŠETČKA, A. 301, 77). — Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Äther.

[ $\beta$ -Aminoformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure, **1-Phenyl-semicarbazid-essigsäure-(1)**  $C_9H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Verseifen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit verd. Natronlauge bei 60—70° (BUSCH, B. 36, 3884). Beim Kochen der alkal. Lösung des 1-Phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazinhexahydrids  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH \text{---} CO$  (Syst. No. 3888) (*B.*, B. 36, 3885). — Spießige Nadeln (aus heißem Wasser). F: 190—191°. Leicht löslich in Alkohol.

[ $\beta$ -Äthylaminoformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure, **4-Äthyl-1-phenyl-semicarbazid-essigsäure-(1)**  $C_{11}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Äthylesters (S. 320) mit wäbr. alkoh. Natronlauge (*B.*, B. 36, 3885). Beim Aufkochen der alkal. Lösung des 4-Äthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazinhexahydrids  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH \text{---} CO$  (Syst. No. 3888) (*B.*, B. 36, 3886). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 195°. Löslich in warmem Alkohol, schwer löslich in Chloroform, kaum löslich in Äther und Benzol.

[ $\beta$ -Anilinoformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure, **1.4-Diphenyl-semicarbazid-essigsäure-(1)**  $C_{15}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Äthylesters (S. 320) mit verd. Natronlauge unter Zusatz von wenig Alkohol (*B.*, B. 36, 3886). — Nadeln (aus absol. Alkohol) vom Schmelzpunkt 204—205°; Blättchen (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 203—204°. Beide Krystallformen sind fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. In Alkohol sind die Blättchen leichter löslich als die Nadeln. Beide Formen geben denselben Äthylester.

**1.5-Diphenyl-carbohydrazid-diessigsäure-(1.5)**  $C_{17}H_{18}O_5N_4 = [C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH]_2CO$ . *B.* Beim Kochen des entsprechenden Diäthylesters (S. 320) mit verd. Natronlauge (*B.*, B. 36, 3889). Durch Erwärmen der Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH \text{---} CO$  (Syst. No. 3888) mit Alkalilauge (*B.*, B. 36, 3889). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, kaum löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

[ $\beta$ -Aminothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure, **1-Phenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)**  $C_9H_{11}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester (S. 320) durch Verseifung mit warmer verdünnter Natronlauge (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, B. 40, 1024). — Kuglige Krystallaggregate (aus Wasser). Bräunt sich oberhalb 170°, schmilzt bei 186° unter Aufschäumen. Kaum löslich in Benzol, sehr schwer in Äther, leicht in Alkohol und warmem Wasser.

[ $\beta$ -Äthylaminothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure, **4-Äthyl-1-phenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)**  $C_{11}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem zugehörigen Äthylester (S. 320) durch Verseifung mit warmer verdünnter Natronlauge (*B.*, M., B. 40, 1026). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 155°. Zersetzt sich gegen 180°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol, kaum löslich in Gasolin; löslich in warmem Wasser und in kalter Natriumdicarbonatlösung.

[ $\beta$ -Anilinothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure, **1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)**  $C_{15}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Äthylesters (S. 320) mit warmer verdünnter Natronlauge (BUSCH, B. 36, 3887). Beim Lösen von 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazinhexahydrid  $C_6H_5 \cdot N \text{---} NH \text{---} CS$  (Syst. No. 3888) in verd. Natronlauge (*B.*). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol.

[ $\beta$ -Aminoformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester, **1-Phenyl-semicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester**  $C_{11}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim gelinden Erwärmen der konzentrierten wäßrigen Lösungen äquimolekularer Mengen von salzsaurem [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester (S. 316) und Kaliumcyanat (*B.*, B. 36, 3884). — Krystalle (aus alkoholhaltigem warmem Wasser). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol, schwer in Äther. — Liefert bei der Verseifung mit verd. Natronlauge bei 60—70° [ $\beta$ -Aminoformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure (s. o.)



und wenig 1-Phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazinhexahydrid 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N - NH - CO \\ | \\ H_2C - CO - NH \end{array}$$
 (Syst. No. 3888); dieses entsteht als Hauptprodukt, wenn die Verseifung mit alkoh. Kalilauge unter Vermeidung höherer Temperatur erfolgt.

[ $\beta$ -Äthylaminoformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester, 4-Äthyl-1-phenyl-semicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester  $C_{13}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester (S. 316) und Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) (B., B. 36, 3885). — Prismen (aus Benzol + Gasolin). F: 97–98°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Gibt beim Verreiben mit Alkohol und konz. Natronlauge [ $\beta$ -Äthylaminoformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure (S. 319); beim Erwärmen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge unter Ausschluß von Wasser entsteht daneben

4-Äthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazinhexahydrid 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N - NH - CO \\ | \\ H_2C - CO - N - C_2H_5 \end{array}$$
 (Syst. No. 3888).

[ $\beta$ -Anilinoformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester, 1.4-Diphenyl-semicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester  $C_{17}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester (S. 316) und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in Äther. Lösung (B., B. 36, 3886). Durch Einleiten von Phosgen in die Äther. Lösung des [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylesters und Behandeln des hierbei neben dem 1.5-Diphenyl-carbohydrazid-diessigsäure-(1.5)-diäthylester (s. u.) entstehenden öligen Produktes [ $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot COCl$ ?] mit Anilin (B., B. 36, 3888). — Nadelchen. F: 160°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Eisessig und Chloroform.

1.5-Diphenyl-carbohydrazid-diessigsäure-(1.5)-diäthylester  $C_{21}H_{26}O_5N_4 = [C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH]_2CO$ . *B.* Beim Einleiten von Phosgen in die Äther. Lösung des [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylesters (S. 316) (B., B. 36, 3888). — Prismen (aus Benzol + Gasolin). Erweicht bei 114–115° und zersetzt sich bald bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 1.5-Diphenyl-carbohydrazid-diessigsäure-(1.5) (S. 319). Bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge entsteht neben dieser Säure die Verbindung

$C_6H_5 \cdot N - NH - CO$   

$$H_2C - CO - N \cdot N(C_6H_5)(CH_2 \cdot CO_2H)$$
 (Syst. No. 3888).

[ $\beta$ -Aminothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester, 1-Phenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester  $C_{11}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester und Rhodankalium in Wasser auf dem Wasserbade (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, B. 40, 1022). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 115–116°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, löslich in Äther und siedendem Wasser. — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge wird der Ester zur [ $\beta$ -Aminothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure (S. 319) verseift. Mit alkoh. Kali-

lauge entsteht 1-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazinhexahydrid 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N - NH - CS \\ | \\ H_2C - CO - NH \end{array}$$
 (Syst. No. 3888).

[ $\beta$ -Äthylaminothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester, 4-Äthyl-1-phenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester  $C_{13}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester (S. 316) und Äthylsenfö (Bd. IV, S. 123) auf dem Wasserbade (B., M., B. 40, 1025). — Prismen (aus Äther + Gasolin). F: 84°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge [ $\beta$ -Äthylaminothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure (S. 319), beim Behandeln mit alkoh. Kali in der Kälte daneben 4-Äthyl-

1-phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazinhexahydrid 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N - NH - CS \\ | \\ H_2C - CO - N \cdot C_2H_5 \end{array}$$
 (Syst. No. 3888).

[ $\beta$ -Anilinothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester, 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester  $C_{17}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester (S. 316) und 1 Mol.-Gew. Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) (HARRIES, B. 28, 1227). — Prismen (aus Amylalkohol). F: 155–156°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Quecksilberoxyd in amyalkoholischer Lösung (H.) oder in äthylalkoholischer Lösung (BUSCH, B. 36, 3888) entschweifelt. Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge [ $\beta$ -Anilinothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure (S. 319) (B.). Beim Digerieren mit alkoh. Kalilauge in der Kälte entsteht daneben 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazinhexahydrid

$C_6H_5 \cdot N - NH - CS$   

$$H_2C - CO - N \cdot C_6H_5$$
 (Syst. No. 3888) (B.).

[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure  $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben der [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure (S. 316) beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Gegenwart von  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kaliumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 124). Das Gemisch der Säuren läßt sich durch Behandeln mit  $12\frac{1}{2}\%$ iger Oxalsäurelösung, wobei [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure ungelöst bleibt, in seine Komponenten zerlegen (BUSCH, *B.* 36, 3880). Im Gemisch mit der [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure durch Kochen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure-äthylester mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol am Rückflußkühler und Erwärmen des hierbei entstandenen Estergemisches mit Natronlauge (*B.* 36, 3880). Beim Behandeln von Glyoxylsäure-phenylhydrazon (S. 335), gelöst in verd. Natronlauge, mit Natriumamalgam (ELBERS, *A.* 227, 343, 354). Beim Behandeln einer alkal. Lösung von 2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3899) mit Natriumamalgam (JONAS, v. PECHMANN, *A.* 262, 288). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei  $153^\circ$  (STEYERER, SENG, *M.* 17, 631), bei  $157^\circ$  (Zers.) (E.), bei  $159^\circ$  (J., v. P.), bei  $172-173^\circ$  (Zers.) (B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Aceton und Essigester (E.). — Wird von ammoniakalischer Kupferlösung schon in der Kälte zu Glyoxylsäure-phenylhydrazon oxydiert (E.; B.). —  $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Blättchen. F:  $165^\circ$  (Zers.); zersetzt sich mit Wasser (B.).

Äthylester  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Suspension der [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure (BUSCH, *B.* 36, 3880). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Öl. — Hydrochlorid. Öl. — Oxalat  $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_2H_2O_4$ . Blättchen. F:  $156^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser.

Phenylester  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(?)$ . [*B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-phenylester (Bd. VI, S. 153) mit Phenylhydrazin auf  $50^\circ$  (MOREL, *Bl.* [3] 21, 965). — Blättchen. F:  $93-94^\circ$ .

Anilid  $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5^1$ . *B.* Neben dem als Hauptprodukt entstehenden [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (S. 317) beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloracetanilid (Bd. XII, S. 243) (RUPE, HEBERLEIN, *B.* 28, 1718; *A.* 301, 58) oder 1 Mol.-Gew. Bromacetanilid (Bd. XII, S. 245) (BUSCH, Privatmitteilung [1931]). — F:  $135^\circ$  (R., H.),  $137^\circ$  (BUSCH).

Glykolsäure-phenylhydrazid  $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Glykolsäure (Bd. III, S. 228) und Phenylhydrazin beim Eindampfen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (P. MAYER, *H.* 38, 140). — Nadeln (aus Essigester). F:  $115-120^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester.

4-Brom-phenoxyessigsäure-phenylhydrazid  $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Aus 4-Brom-phenoxyessigsäure-phenylester (Bd. VI, S. 201) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (VANDELDE, *C.* 1898 I, 988; *Bull. de l'Acad. roy. des sciences de Belgique* [3] 35, 235). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $174^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in heißem Alkohol.

4-tert.-Butyl-phenoxyessigsäure-phenylhydrazid  $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 4-tert.-Butyl-phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 524) und Erhitzen des hierbei entstandenen (nicht näher beschriebenen) Methylsters mit Phenylhydrazin auf  $110^\circ$  (BRADLEY, KNIFFEN, *Am.* 19, 76). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $171,5^\circ$ . Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin.

2-Oxy-phenoxyessigsäure-phenylhydrazid, Brenzcatechin-O-essigsäurephenylhydrazid  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Brenzcatechin-O-essigsäure (Bd. VI, S. 777) und Phenylhydrazin (MOURET, *Bl.* [3] 21, 105). Aus dem Lacton der Brenzcatechin-O-essigsäure (Syst. No. 2742) und Phenylhydrazin in Äther (M.; LUDWIG, *J. pr.* [2] 61, 361). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $191^\circ$  (L.),  $193^\circ$  (M.)

2-Methoxy-4-allyl-phenoxyessigsäure-phenylhydrazid, Eugenolglykolsäure-phenylhydrazid  $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen der Eugenolglykolsäure (Bd. VI, S. 966) mit Phenylhydrazin (CLAUSER, *M.* 22, 132). — Tafeln. F:  $113^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

<sup>1)</sup> Die Konstitution dieses Anilids wurde irrtümlich von WIDMAN (*B.* 26, 947; 27 Ref., 130) dem aus Bromacetanilid und Phenylhydrazin entstehenden, vorwiegend [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (S. 317) und wenig [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid enthaltenden Produkt zugeschrieben (BUSCH, Privatmitteilung [1931]).

**Aminoformylmercaptoessigsäure-phenylhydrazid, Carbaminylothioglykolsäure-phenylhydrazid**  $C_9H_{11}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$ <sup>1)</sup>. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Rhodanessigsäure (Bd. III, S. 250) in eiskaltem Äther und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol (HARRIES, KLAMT, *B.* 33, 1154; vgl. BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] 66, 193; FR., FÖRSTER, *A.* 371, 229, 241). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 149° (H., K.). Löslich in 100 Tln. siedendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (H., K.). Fällt in heißer alkalischer Lösung Metallsalze als Sulfide (H., K.). Ist gegen Schwefelsäure beständig (H., K.). Geht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Dithiodiglykolsäure-bis-phenylhydrazid (s. u.) über (H., K.; vgl. FR., Fö.).

**Dithiodiglykolsäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{16}H_{18}O_2N_4S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S]_2$ <sup>1)</sup>. *B.* Beim Erhitzen von Aminoformylmercaptoessigsäure-phenylhydrazid (s. o.) über den Schmelzpunkt (HARRIES, KLAMT, *B.* 33, 1155; FRERICHS, FÖRSTER, *A.* 371, 230, 243). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). *F.*: 176° (H., K.), 174° (FR., Fö.).

**Aminoformylmercaptoessigsäure-[ $\beta$ -methyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid], Carbaminylothioglykolsäure-[ $\beta$ -methyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{10}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$ <sup>1)</sup>. *B.* Durch Zufügen von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) zu einer stark gekühlten 50%igen ätherischen Lösung von Rhodanessigsäure und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol (HARRIES, KLAMT, *B.* 33, 1155; vgl. FRERICHS, FÖRSTER, *A.* 371, 233, 250). — *F.*: 146°; löslich in 2–3 Vol. siedendem Alkohol oder siedendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (H., K.). Wird durch Erwärmen mit konzentrierter Kalilauge zersetzt (H., K.).

**[ $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -oxy-äthyliden]-phenylhydrazin ( $\beta$ -Benzolazo- $\beta$ -nitro-äthylalkohol)**  $C_8H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung der Natriumverbindung des  $\beta$ -Nitro-äthylalkohols (Bd. I, S. 339) mit einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) (DEMUTH, V. MEYER, *A.* 256, 34). — Gelbrote Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 104°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und Oxypropionsäuren und weiteren acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**$\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-propionsäure**  $C_8H_9O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) bei Behandlung in kalter verdünnter Lösung mit Natriumamalgam (E. FISCHER, JOURDAN, *B.* 16, 2243; JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 212). Man kocht Milchsäureäthylester (Bd. III, S. 280) und Phenylhydrazin mehrere Stunden und verseift dann das  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-propionsäure-äthylester enthaltende Reaktionsprodukt durch Kochen mit Kalilauge (REISSERT, KAYSER, *B.* 22, 2924). Das Nitril entsteht beim Eintropfen von Acetaldehyd in die Lösung von Phenylhydrazin in Blausäure unter Kühlung (v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* 25, 2060) oder bei 4-stdg. Erwärmen von Milchsäurenitril (Bd. III, S. 284) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (REL., *B.* 17, 1453; *B.* 25, 2701); man führt das Nitril durch mehrtägiges Stehenlassen mit rauchender Salzsäure in das Amid über und verseift dieses durch Kochen mit Natronlauge (REL., *B.* 17, 1453; v. M., PL., RO.) oder auch mit verd. Salzsäure (v. M., PL., RO.). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 172° (JAPP, KL., *A.* 247, 212), bei sehr raschem Erhitzen bei 174° (v. M., PL., RO.). Löslich in Salzsäure (JAPP, KL.). — Wird von kalter ammoniakalischer Kupfersulfatlösung in Brenztraubensäure-phenylhydrazon zurückverwandelt (E. FI., JOU.; v. M., PL., RO.).

**Äthylester**  $C_{11}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Sättigen einer Lösung des Nitrils  $C_8H_9O_2N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$  in überschüssigem absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff und Zerlegen des hierbei entstandenen Hydrochlorids mit Ammoniak (REISSERT, *B.* 25, 2702; vgl. *B.* 17, 1455). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Flüssig (R., *B.* 25, 2702). Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure; reduziert FEHLINGSche Lösung langsam in der Kälte, sofort beim Erwärmen (R., *B.* 25, 2702). Oxydiert sich an der Luft leicht zu Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon (*F.*: 116°) (S. 339) (R., *B.* 25, 2702). Zersetzung durch Kochen mit konz. Salzsäure: R., *B.* 25, 2703.

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von FRERICHS, FÖRSTER, *A.* 371, 227.

**Amid**  $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung des Nitrils  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$  in rauchender Salzsäure (REISSERT, *B.* 17, 1453; v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* 25, 2060). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 124°; schwer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, etwas leichter in Äther, leicht in Alkohol und in heißem Wasser; verbindet sich mit Säuren (REL., *B.* 17, 1454). — Zersetzung beim Kochen mit Salzsäure: REL., *B.* 17, 1456; vgl. REL., *B.* 25, 2702.

**Nitril**  $C_9H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . *B.* s. im Artikel  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-propionsäure (S. 322). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 58°; äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol, schwer in kaltem Ligroin, fast unlöslich in Wasser; löst sich unverändert in Säuren, zerfällt aber beim Erwärmen damit in Blausäure und Äthylidenphenylhydrazin, das weiter in Phenylhydrazin und Acetaldehyd gespalten wird; liefert bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Salzsäure das Amid (s. o.); reduziert in der Hitze FEHLINGSche Lösung (REISSERT, *B.* 17, 1453).

**$\alpha$ -[ $\beta$ -Diphenyl-hydrazino]-propionsäure-nitril**  $C_{15}H_{15}N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Aus Äthyliden-diphenylhydrazin (S. 128) und annähernd wasserfreier Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* 25, 2064). — Stäbchen oder Täfelchen (aus Äther + Petroläther). Schmilzt nach vorangehendem Sintern bei 65°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin, Petroläther, Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich sofort dunkelblau.

**Milchsäure-phenylhydrazid**  $C_6H_7O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Milchsäure auf 135° bis 140° (DE VRIES, *B.* 28, 2611). — Krystalle (aus kochendem Wasser). *F.*: 114,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform.

**$\beta$ -[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-propionsäure-äthylester**  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 230 g Aluminiumamalgam in die Lösung von 75 g  $\beta$ -Phenylnitrosamino-propionsäure-äthylester (Bd. XII, S. 584) in 200 ccm Äther unter Kühlung; zur Reinigung wird das Oxalat dargestellt (HARRIES, LOTH, *B.* 29, 515). — Öl. *Kp.*: 174—175°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer in Wasser. Liefert in absol. Alkohol mit einer absolut-alkoholischen Natriumäthylatlösung 1-Phenyl-pyrazolidon-(3) (Syst. No. 3557) und 1-Phenyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3559). — Oxalat  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + C_2H_2O_4$ . Krystalle (aus absol. Alkohol + absol. Äther). *F.*: 107°. Äußerst leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 131° bis 132°.

**$\beta$ -[ $\beta$ -Aminoformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-propionsäure-äthylester, 1-Phenyl-semi-carbazid-[ $\beta$ -propionsäure]-(1)-äthylester**  $C_{12}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 10 Minuten langem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. oxalsaurem  $\beta$ -[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-propionsäure-äthylester mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat in Wasser auf 50° (H., L., *B.* 29, 517). — Würfel (aus heißem Wasser). *F.*: 163—164°. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

**$\beta$ -[ $\beta$ -Anilinothioformyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-propionsäure-äthylester, 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid-[ $\beta$ -propionsäure]-(1)-äthylester**  $C_{16}H_{21}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-propionsäure-äthylester (s. o.) und Phenylsenföl in wenig Alkohol (H., L., *B.* 29, 517). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 71—74°. Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin und Alkohol.

**$\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-buttersäure**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes des Propionylameisensäure-phenylhydrazons mit Natriumamalgam in wäbr. Lösung (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 217). Das Nitril entsteht beim Versetzen einer äther. Lösung von Propyliden-phenylhydrazin (S. 128) mit Blausäure; man führt das Nitril durch rauchende Salzsäure in das Amid über und verseift dieses durch Erhitzen mit 5%iger Natronlauge (v. MILLER, PLÖCHL, SENDER, *B.* 25, 2037). — Nadeln (aus Methylalkohol). Erweicht bei 165° und erstarrt bei weiterem Erhitzen; bei 245° ist fast alles wegsublimiert (J., K.).

**Amid**  $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei 2-tägigem Stehen des Nitrils  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$  mit der 12-fachen Menge rauchender Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, SENDER, *B.* 25, 2037). — Nadelchen (aus Äther + Petroläther). *F.*: 79°. Löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Benzol.

**Benzalamid**  $C_{17}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man löst das Nitril der  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-buttersäure in Alkohol, setzt 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd hinzu und läßt 24 Stdn. stehen (EIBNER, SENF, *B.* 33, 3549). — Tafeln (aus Petroläther). *F.*: 123°.

**Nitril**  $C_{10}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$ . *B.* s. im Artikel  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-buttersäure. — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 37° (v. MILLER, PLÖCHL, SENDER, *B.* 25, 2037), 42° (EIBNER, SENE, *B.* 33, 3551). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser (v. M., P., SENDER).

**$\beta$ -[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-buttersäure**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 4-tägigem Stehen einer wäBr. Lösung des Kaliumsalzes der  $\beta$ -Brom-buttersäure (Bd. II, S. 283) mit Natriumacetat und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin; man erwärmt schließlich einige Zeit und entfernt dann durch Schütteln mit Äther 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolidon-(3) (Syst. No. 3557); hierauf wird durch Schütteln mit Chloroform  $\beta$ -[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-buttersäure ausgezogen (LEDERER, *J. pr.* [2] 45, 87). — Blätter (aus Alkohol). *F.*: 111°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Chloroform. — Geht durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolidon-(3) über.

**$\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-buttersäure**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5) (Syst. No. 3557) durch Kochen mit Barytwasser (PRENTICE, *Soc.* 85, 1671). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Schmelzen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5). Oxydiert sich an der Luft.

**$\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-isobuttersäure**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man führt das Nitril (s. u.) durch Stehenlassen mit konz. Salzsäure in das Amid über und verseift dieses durch Abdampfen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade (ECKSTEIN, *B.* 25, 3323). — Tafelchen (aus Alkohol). *F.*: 165—166° (E.). — Mit Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) entsteht 1-Anilino-3-phenyl-5.5-dimethyl-2-thio-hydantoin

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N \begin{array}{c} | \\ SC-N(C_6H_5)-CO \end{array} -C(CH_3)_2$  (Syst. No. 3587) (BAILEY, *Am. Soc.* 26, 1021). — Hydrochlorid. *F.*: 182° (E.).

**Verbindung**  $C_{10}H_{12}ON_2(?)$ . *B.* Beim Stehen von  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-isobuttersäure mit der 3-fachen Menge konz. Schwefelsäure (ECKSTEIN, *B.* 25, 3324). Bei vorsichtigem Auflösen von  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-isobuttersäure-nitril in kalter konzentrierter Schwefelsäure; man erwärmt das Gemisch einige Minuten lang im Wasserbade, verdünnt dann mit Wasser und neutralisiert mit Ammoniak; die Lösung wird zur Trockne verdampft und dem Rückstande durch absol. Alkohol die Verbindung  $C_{10}H_{12}ON_2(?)$  entzogen (REISSERT, *B.* 17, 1459). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 175°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin; reduziert selbst in der Hitze nicht FEHLINGSsche Lösung (R.). — Löst sich bei längerem Kochen mit Natronlauge (R.). —  $C_{10}H_{12}ON_2 + HCl(?)$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser (R.).

**$\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-isobuttersäure-amid**  $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man leitet bei 0° Chlorwasserstoff in eine Lösung von 10 g des Nitrils  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$  in 100 g absol. Alkohol ein und dampft ab (REISSERT, *B.* 17, 1461; ECKSTEIN, *B.* 25, 3321). Man läßt das Nitril 10—12 Tage mit der 10-fachen Menge konz. Salzsäure stehen (E., *B.* 25, 3323). — Pyramiden oder Tafelchen (aus Alkohol). *F.*: 117°; schwer löslich in Ligroin und Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; reduziert FEHLINGSche Lösung beim Kochen (R.).

**$\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-isobuttersäure-nitril**  $C_{10}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Bei längerem Stehen von Phenylhydrazin und Acetonecyanhydrin (Bd. III, S. 316) in Äther (BUCHERER, GROLEE, *B.* 39, 1005) oder beim Erhitzen der beiden Komponenten im geschlossenen Gefäß im Wasserbade (REISSERT, *B.* 17, 1458). Man gibt zu einer Lösung von Phenylhydrazin und konz. Blausäure in Äther unter Eiskühlung die berechnete Menge Aceton und erhitzt allmählich unter Druck auf 100° (ECKSTEIN, *B.* 25, 3321). Entsteht ferner aus Aceton-phenylhydrazon (S. 129), gelöst in Äther, und überschüssiger konz. Blausäure (E., *B.* 25, 3320). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 70°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (R.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Hitze (R.). Verliert beim Kochen mit Säuren oder Alkalien Blausäure (R.). Liefert mit kalter konzentrierter Schwefelsäure die Verbindung  $C_{10}H_{12}ON_2(?)$  (s. o.) (R.). Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung (R.; E.) oder beim Stehen mit konz. Salzsäure (E.) das Amid (s. o.).

**$\alpha$ -Oxy-isobuttersäure-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure (Bd. III, S. 313) und Phenylhydrazin bei 150—160° (REISSERT, KAYSER, *B.* 22, 2927). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 151—152°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin. Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

**$\beta$ -Oxy-isobuttersäure-phenylhydrazid,  $\alpha$ -Methyl-hydracrylsäure-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Oxy-isobuttersäure (Bd. III, S. 320) mit Phenylhydrazin auf  $120^\circ$  (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] 17, 392). — Blättchen (aus Essigester). *F.*:  $143^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

**$\gamma$ -Oxy-*n*-valeriansäure-phenylhydrazid**  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Bei 10-stdg. Erwärmen von 1 Tl.  $\gamma$ -Valerolacton (Syst. No. 2459) mit  $1\frac{1}{2}$  Tln. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (W. WISLICENUS, *B.* 20, 402). — Nicht rein erhalten. Nadeln (aus Chloroform oder Wasser). Schmilzt bei  $76-79^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther. — Wird durch Erwärmen mit Säuren in seine Komponenten zerlegt. Gibt mit konz. Schwefelsäure und etwas Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

**$\alpha$ -Äthyl-hydracrylsäure-phenylhydrazid**  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Äthyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 326) mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin im Ölbade auf  $120-130^\circ$  (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 640). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*:  $161^\circ$ . Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Benzol.

**$\alpha,\alpha$ -Dimethyl-hydracrylsäure-phenylhydrazid, Oxypivalinsäure-phenylhydrazid**  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 3 g  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 330) mit 2,74 g Phenylhydrazin auf  $120^\circ$  (MARCELLY, *Bl.* [3] 31, 124). — Gelblich schimmernde Blättchen (aus Essigester). *F.*:  $173^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

**$\alpha$ -Propyl-hydracrylsäure-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Propyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 334) mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin auf  $110-120^\circ$  (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 647). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*:  $172^\circ$ . Sehr wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther.

**$\alpha$ -Isopropyl-hydracrylsäure-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Analog der des  $\alpha$ -Propyl-hydracrylsäure-phenylhydrazids (B., L., *Bl.* [3] 33, 649). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*:  $192^\circ$ .

**$\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-*n*-caprylsäure-nitril**  $C_{14}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Man gibt zu Phenylhydrazin, gelöst im gleichen Vol. Äther, überschüssige konzentrierte Blausäure und läßt unter Kühlung Önanthaldehyd (Bd. I, S. 695) zutropfen (v. MILLER, PLÖCHL, v. KREMPELHUBER, *B.* 25, 2052). Beim Stehen einer äther. Lösung von Önanthyliden-phenylhydrazin (S. 131) mit konz. Blausäure (v. M., P., v. K.). — Blätter (aus Äther + verd. Alkohol). *F.*:  $50,8^\circ$ .

**Ricinolsäure-phenylhydrazid**  $C_{24}H_{40}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Ricinolsäure (Bd. III, S. 385) mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin auf  $130^\circ$  (WALDEN, *B.* 27, 3474). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*:  $62-63^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+6,6^\circ$  (in absol. Alkohol;  $c = 5,0$ ).

**Ricinelaidinsäure-phenylhydrazid**  $C_{24}H_{40}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Ricinelaidinsäure (Bd. III, S. 388) und Phenylhydrazin bei  $120^\circ$  (MANGOLD, *M.* 15, 313). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $110-110,5^\circ$  (M.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+6,5^\circ$  (in Eisessig;  $c = 10$ );  $+7,0^\circ$  (in absol. Alkohol;  $c = 2$ ) (WALDEN, *B.* 27, 3474).

**Ricinsäure-phenylhydrazid**  $C_{24}H_{40}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_{17}H_{32} \cdot OH$ . *B.* Aus Ricinsäure (Bd. III, S. 389) und Phenylhydrazin bei  $130^\circ$  (WALDEN, *B.* 27, 3474). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*:  $110-110,5^\circ$ . Inaktiv.

**Salicylsäure-phenylhydrazid,  $\beta$ -Salicoyl-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 70) mit Phenylhydrazin und salzsaurem Phenylhydrazin auf etwa  $130^\circ$  (H. MEYER, *M.* 28, 1383). Aus Salicylsäure-phenylester (Bd. X, S. 76) und Phenylhydrazin (G. COHN, *J. pr.* [2] 61, 548). — Blätter (aus Alkohol). *F.*:  $131^\circ$ ; schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Säuren; reduziert kalte Fehlingsche Lösung (G. C.).

**3-Brom-5-nitro-salicylsäure-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{10}O_4N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br(NO_2) \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-5-nitro-salicylsäure-phenylester (Bd. X, S. 121) mit Phenylhydrazin (PURGOTTI, MONTI, *G.* 34 I, 276). — Gelbe Schuppen (aus siedendem Alkohol). *F.*: 190°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

**N $\alpha$ N $\beta'$ -Diphenyl-N $\beta$ -salicylal-salicylphenylhydrazidin<sup>1)</sup>** („Dehydro-o-oxybenzal-phenylhydrazon“)  $C_{26}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von 20 g Salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 188) in 500 ccm wasserfreiem Äther mit 20 g Isoamylnitrit am Rückflußkühler (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* 29 II, 437, 439). — Nadelförmige Krystalle (aus Benzol). *F.*: 210° (Zers.). Löslich in Schwefelsäure mit grünlicher Färbung.

**Tribenzoylderivat**  $C_{47}H_{34}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Zu 15 g „Dehydro-o-oxybenzalphenylhydrazon“ (s. o.) in 60 ccm Pyridin fügt man 15 g Benzoylchlorid (M., C.-S., *G.* 29 II, 441). — Gelbliche Nadeln. *F.*: 156—157°. — Wird durch alkoh. Kali zum „Dehydro-o-oxybenzalphenylhydrazon“ verseift.

**Anissäure-phenylhydrazid,  $\beta$ -Anisoyl-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Bei längerem Stehen von Phenylhydrazin und Anisoylchlorid (Bd. X, S. 163) in Pyridinlösung (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* 36, 367). Aus Anisoylphenyl-dimid  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) durch Behandeln mit Zink und Essigsäure in alkoh. Lösung oder mit Phenylhydrazin in äther. Lösung (PONZIO, CHARRIER, *G.* 39 I, 599) oder durch Erhitzen mit absol. Alkohol (Po., *G.* 39 II, 323). Aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisoyl-phenylhydrazin (S. 419) durch siedendes Wasser (Po., Ch., *G.* 38 I, 531). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 179° (BOESEKEN, *R.* 16, 329). — Wird in äther. Suspension durch nitrose Gase (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure [D.: 1,38]) zu Anisoyl-phenyl-dimid oxydiert (Po., Ch., *G.* 39 I, 599).

**Anissäure-[ $\beta$ -methyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\beta$ -Anisoyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin**  $C_{15}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von [ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-methylphenylhydrazin (S. 327) mit absol. Alkohol (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* 36, 366). Aus  $\beta$ -Anisoyl-phenylhydrazin, Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (Ba., P.). — Weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.*: 165—166,5° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton und Pyridin, leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin. — Wird durch Isoamylnitrit in Eisessiglösung in  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisoyl-phenylhydrazin (S. 419) verwandelt.

**[ $\alpha$ -Nitroso-4-methoxy-benzal]-phenylhydrazin, „4-Methoxy-phenylnitrosoformaldehyd-phenylhydrazon“**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Die von BAMBERGER, PEMSEL, *B.* 36, 68 so formulierte Verbindung ist auf Grund der Untersuchung von BUSCH, KUNDE, *B.* 49 [1916], 317 als  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisal-phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 417) eingeordnet.

**[ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-phenylhydrazin, „4-Methoxy-phenylnitrosoformaldehyd-phenylhydrazon“** (Benzolazo-[4-methoxy-phenyl]-nitromethan)  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus der alkal. Lösung von [4-Methoxy-phenyl]-nitromethan (Bd. VI, S. 412) und Benzoldiazoniumacetat in Gegenwart von etwas überschüssiger Essigsäure (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* 34, 2027). Aus 9 g Anisaldehydphenylhydrazon (S. 192) in 360 ccm wasserfreiem Äther mit 2 ccm Stickstofftetroxyd (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] 17 I, 845; *G.* 39 I, 309). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die siedende ätherische Suspension von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisal-phenylhydrazin (S. 417) (Ba., PEMSEL, *B.* 36, 71; vgl. BUSCH, KUNDE, *B.* 49 [1916], 317). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder aus Alkohol + Benzol). Schmilzt (rasch erhitzt) bei 113,5—114° (korr.); leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, heißem Ligroin und heißem Alkohol, schwer in Petroläther (Ba., SCH.). — Liefert mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung 1,4-Diphenyl-3,6-bis-

[4-methoxy-phenyl]-1,2,4,5-tetrazindihydrid  

$$C_6H_5 \cdot N = N = C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$$

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C = N - N \cdot C_6H_5$$
 (Syst. No.

4075) (Ba., PEM., *B.* 36, 371).

**N $\alpha$ N $\beta'$ -Diphenyl-N $\beta$ -anisal-anishydrazidin<sup>1)</sup>** („Dehydroanisalphenylhydrazon“)  $C_{28}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Neben 2,3-Diphenyl-1,4-dianisal-tetrazan [ $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) - ]_2$  (Syst. No. 2244) beim Kochen von Anisaldehyd-phenylhydrazon (S. 192) mit Isoamylnitrit in trockenem Äther (MINUNNI, *G.* 27 II, 226, 261). Aus Anisaldehyd-phenylhydrazon mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* 36, 67, 68). Aus 2,3-Diphenyl-1,4-dianisal-tetrazan durch kurzes Erhitzen auf 147° (M., *G.* 27 II, 219, 228). — Weiße Blättchen (aus

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -hydrazidin vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

Benzol + Alkohol. F: 190° (M.), 197—198° (korr.) (B., P.). Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine braunrote Färbung (M.).

[ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-methylphenylhydrazin, „4-Methoxy-phenylnitro-formaldehyd-methylphenylhydrazon“  $C_{15}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Schütteln von Anisaldehyd-methylphenylhydrazon mit Isoamylnitrit, neben einem  $\alpha$ -Nitroderivat des Anisaldehyd-methylphenylhydrazons (S. 194) (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 363, 372). — Orange gelbe Prismen (aus Äther). F: 104.7—105.2° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, heißem Alkohol, heißem Äther und heißem Ligroin. In konz. Schwefelsäure braunrot löslich. — Wird durch kochenden Alkohol in  $\beta$ -Anisoyl- $\alpha$ -methylphenylhydrazin (S. 326) übergeführt. Zinkstaub und Eisessig erzeugen Anissäurenitril (Bd. X, S. 168), Anisylamin (Bd. XIII, S. 606), Methylanilin, Ammoniak und eine Verbindung  $(C_{15}H_{14}ON_2)_x$  (s. u.). Bei der Einw. von rauchender Salzsäure entsteht eine Verbindung  $C_{30}H_{30}O_6N_4$  (s. u.).

Verbindung  $C_{30}H_{30}O_6N_4$ . Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 365 Anm.). — B. Aus [ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-methylphenylhydrazin bei 1-stdg. Behandlung mit rauchender Salzsäure (B., P., B. 36, 365 Anm.). — Hellgelbe, bronzeglänzende Blättchen (aus Chloroform). F: 219—220°. Sehr beständig. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rot-violetter Farbe.

Verbindung  $(C_{15}H_{16}ON_2)_x$ . B. Bei der Einw. von Zinkstaub und Eisessig auf [ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-methylphenylhydrazin, neben anderen Verbindungen (B., P., B. 36, 369). — Lehm gelbe Flocken. F: 106,5—108,5°. Weder in Säuren noch in Alkalien löslich.

2-Oxy-phenylessigsäure-phenylhydrazid  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 2-Oxy-phenylessigsäure-lacton (Syst. No. 2463) und Phenylhydrazin (STOERMER, A. 313, 87). — Blättchen. F: 180°. Löslich in starkem Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser.

Mandelsäure-phenylhydrazid  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus Mandelsäure und Phenylhydrazin bei 150° (REISSERT, KAYSER, B. 22, 2928; 23, 3702; vgl. BIEDERMANN, B. 24, 4084). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182° (R., K.). Leicht löslich in Eisessig, siedendem Alkohol, Äther, fast unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Ligroin (B.). Zeigt die Farbenreaktion der Säurehydrazide (R., K., B. 22, 2928).

Dibenzoylderivat  $C_{28}H_{22}O_4N_2 = C_{14}H_{12}O_2N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus Mandelsäure-phenylhydrazid und Benzoylchlorid (REISSERT, KAYSER, B. 23, 3704). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 208°.

2-Oxymethyl-benzoesäure-phenylhydrazid  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei 6—8-stdg. Erwärmen von 1 Tl. Phthalid (Syst. No. 2463) mit  $1\frac{1}{2}$  Tln. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (W. WISLICENUS, B. 20, 401; vgl. V. MEYER, MÜNCHMEYER, B. 19, 1707; V. MEYER, B. 19, 2132). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zerfall in seine Komponenten bei 173—174°; unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, wenig löslich in kaltem Alkohol (W. W.). — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder verd. Mineralsäuren in seine Komponenten (W. W.).

$\alpha\beta$ - oder  $\beta\beta$ -Bis-[5-nitro-2-oxy-3-methyl-benzoyl]-phenylhydrazin  $C_{22}H_{18}O_8N_4 = C_6H_5 \cdot N[CO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot OH] \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot OH$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N[CO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot OH]_2$ . B. Aus dem Chlorid der 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 225) und Phenylhydrazin in Benzollösung auf dem Wasserbad (FORTNER, M. 22, 948). — Schwachgelblich gefärbte Kryställchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 255° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

[ $\alpha\gamma$ -Dinitro- $\delta$ -methoxy- $\beta\delta$ -diphenyl-butylden]-phenylhydrazin ( $\delta$ -Benzolazo- $\beta\delta$ -dinitro- $\alpha$ -methoxy- $\alpha\gamma$ -diphenyl-butan)  $C_{28}H_{22}O_8N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Versetzen der alkalisch-methylalkoholischen Lösung von  $\beta\delta$ -Dinitro- $\alpha$ -methoxy- $\alpha\gamma$ -diphenyl-butan (Bd. VI, S. 688) mit Benzoldiazoniumacetatlösung in der Kälte (MEISENHETMER, HEIM, B. 38, 472). — Orangerote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 169—170° (Zers.). Schwer löslich in Methylalkohol.



*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren mit 4 und mehr Sauerstoffatomen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuchs nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**Phenylhydrazid der inakt. bei 120—121° schmelzenden  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure**  $C_{15}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen der inaktiven  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 120—121° (Bd. X, S. 426) mit Phenylhydrazin auf 125° (PLÖCHL, MAYER, *B.* 30, 1602). — Tafeln (aus Alkohol). *F:* 177°.

**Phenylhydrazid der inakt. bei 141° schmelzenden  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure**  $C_{15}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1 Tl. inaktiver  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° (Bd. X, S. 427) mit 1 Tl. Phenylhydrazin auf 130° (PLÖCHL, MAYER, *B.* 30, 1604). — Prismen (aus verd. Alkohol). *F:* 215°.

**$\beta,\gamma$ -Dioxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure-phenylhydrazid**  $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Man reduziert  $\beta$ -Benzoyl-hydracrylsäure (Bd. X, S. 959) in mit wenig Natronlauge versetzter wäßriger Lösung mit 2 $\frac{1}{2}$ -%igem Natriumamalgam, extrahiert das mit Schwefelsäure übersättigte Filtrat mit Äther und kocht den nach Verdunsten der Äthers verbleibenden farblosen Sirup (enthaltend das Lacton der  $\beta,\gamma$ -Dioxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure; vgl. BOUGAULT, *A. ch.* [8] 15, 495, 496) mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 5 Tln. Alkohol 7 Stunden am Rückfluß (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2562). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 161—162°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**$\beta$ -Brom- $\alpha,\gamma$ -dioxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure-phenylhydrazid**  $C_{16}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Stehen einer äther. Lösung von  $\beta$ -Brom- $\alpha,\gamma$ -dioxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure-lacton  $C_6H_5 \cdot HC \begin{matrix} \swarrow CHBr \cdot CH \cdot OH \\ \searrow O \quad \quad CO \end{matrix}$  (Syst. No. 2510) mit Phenylhydrazin (KOPISCH, *B.* 27, 3111). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 168—169° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**[d-Erythronsäure]-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Erythronsäure (Bd. III, S. 411) oder ihrem Lacton (Syst. No. 2527) bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (RUFF, *B.* 32, 3680). — Drusen prismatischer Blätter (aus Essigester). *F:* 128° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.  $[\alpha]_D^{20} = +17,5^\circ$  (in Wasser;  $c = 3,458$ ).

**[l-Erythronsäure]-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von l-Erythronsäure (Bd. III, S. 412) in Wasser mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (RUFF, *B.* 34, 1369). — Blättchen (aus Essigester). *F:* 127° (korr.).

**dl-Erythronsäure-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dem Lacton der dl-Erythronsäure (Syst. No. 2527) und Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 100° (NEF, *A.* 357, 250; LESPIEAU, *Bl.* [4] 1, 1116). — Tafeln (aus Alkohol, Wasser oder Essigester). *F:* 150—151° (N.), 145—146° (L.). Schwer löslich in siedendem Essigester (N.).

**[l-Threonsäure]-phenylhydrazid**  $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Threonsäure (Bd. III, S. 412) mit Phenylhydrazin und Alkohol (ANDERSON, *Am.* 42, 424). — Platten oder Nadeln (aus heißem Alkohol oder heißem Essigester). *F:* 158° (A.; NEF, *A.* 357, 235). Schwer löslich in kaltem Alkohol (N.).  $[\alpha]_D^{20} = -31,17^\circ$  (in wäßr. Lösung;  $p = 4,68$ ) (A.).

**[ $\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxy-n-valeriansäure]-phenylhydrazid**  $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der aus akt. Methyltetrose erhaltenen  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxy-n-valeriansäure (Bd. III, S. 413) und Phenylhydrazin bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (RUFF, *B.* 35, 2367). — Blättchen (aus Essigester). *F:* 169° (korr.).

**[ $\beta,\gamma,\delta$ -Trioxy-n-valeriansäure]-phenylhydrazid**  $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man oxydiert das Pentantriol-(3.4.5)-al-(1) (Bd. I, S. 857) in wäßr. Lösung mit Brom, dampft die vom Bromwasserstoff befreite Lösung zum Sirup ein und gibt zu der Lösung des letzteren in absol. Alkohol Phenylhydrazin (KILLIAN, *B.* 41, 122). — Plättchen (aus Wasser). *F:* 134°. Löslich in 5 Tln. warmem Wasser.

[ $\beta,\gamma,\delta$ -Trioxy-*n*-capronsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Man oxydiert Digitoxose (Bd. I, S. 857) in wäbr. Lösung mit Brom, dampft die von Bromwasserstoff und Brom befreite Lösung bei 50° zum Sirup ein, löst diesen in Alkohol und gibt Phenylhydrazin hinzu (KILLIAN, *B.* 41, 656). — Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). *F.*: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, leicht in absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-17,1^\circ$  (1,0222 g in 15,2 ccm Wasser).

Thio-bis-[malonsäure-bis-phenylhydrazid], Thiodimalonsäure-tetrakis-phenylhydrazid  $C_{30}H_{30}O_4N_8S = [(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO)_2CH]_2S$ . *B.* Aus Thio-bis-[malonsäure-dimethylester] (Bd. III, S. 416) oder Trithio-bis-[malonsäuredimethylester] (Bd. III, S. 416) und Phenylhydrazin in gelinder Wärme (WOLFF, OTT, *B.* 36, 3725). — Blättchen (aus 60%igem Alkohol). *F.*: 120°.

[1-Äpfelsäure]-bis-phenylhydrazid  $C_{16}H_{18}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1-Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 120—140° (BÜLOW, *A.* 236, 195). Aus 1-Äpfelsäure und Phenylhydrazin in wäbr. Lösung durch Erhitzen im Wasserbade (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 2734). Aus 1-Äpfelsäureester und Phenylhydrazin (LUTZ, *C.* 1900 II, 1012). Aus 1 Mol.-Gew. 1-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) und 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (LUTZ). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 220—223° (E. F., P.A.), 214—215° (LUTZ; FRANKLAND, DONE, *Soc.* 89, 1868), 213° (BÜ.). Fast unlöslich in Wasser, Petroläther, etwas löslich in Aceton, Chloroform, Äther, Eisessig, Pyridin (FRA., DO.). 100 ccm absol. Alkohol lösen bei 18° 0,0052—0,0070 g (LUTZ).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-17,22^\circ$  (in Pyridin;  $p = 5,119$ );  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-41,35^\circ$  (in Eisessig;  $p = 0,735$ ) (FRA., DO.). — Zeigt die BÜLOWSche Reaktion (BÜ.). Phosgen (Bd. III, S. 13) erzeugt beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 130° eine Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \text{---} N \text{---} N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4709) (FREUND, SCHUFTAN, *B.* 24, 4193).  
 $OC \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C \cdot O \cdot CO$

$\beta$ -Oxy-glutarsäure-bis-phenylhydrazid  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Oxy-glutarsäure (Bd. III, S. 443) mit der dreifachen Menge Phenylhydrazin im Ölbad auf 120° (v. PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3251). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 234—235°.

$\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]- $\beta$ -cyan-buttersäure-äthylester  $C_{13}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 24-stdg. Stehen von Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon (S. 344) mit überschüssiger Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, MÜNCH, *B.* 25, 2071). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 110°.

$\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-bernsteinsäure-bis-phenylhydrazid,  $\beta$ -Methyl-äpfelsäure-bis-phenylhydrazid  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\beta$ -Methyl-äpfelsäure (Bd. III, S. 445) mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (W. WISLIZENUS, *B.* 25, 202). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 231—232°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Eisessig und heißem Alkohol.

[Phenylhydrazino-methylen]-malonsäure-diäthylester  $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  ist desmotrop mit [Phenylhydrazono-methyl]-malonsäure-diäthylester,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , S. 375.

[Phenylhydrazino-methylen]-malonsäure-äthylester-anilid  $C_{15}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit [Phenylhydrazono-methyl]-malonsäure-äthylester-anilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , S. 375.

Gallussäure-phenylhydrazid  $C_{13}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ . *B.* Man versetzt eine ca. 10%ige wäbr. Lösung von Gallussäure (Bd. X, S. 470) mit einem geringen Überschuß von Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50%iger Essigsäure und erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 2728, 2735; vgl. auch BRÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 783). — Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 187° (E. F., P.A.).

Dibromgallussäure-phenylhydrazid (?)  $C_{15}H_{10}O_4N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6Br_2(OH)_3$  (?). *B.* Aus Dibromgallussäure (Bd. X, S. 490) und Phenylhydrazin in Methylalkohol, neben einem sich oberhalb 200° zersetzenden Produkt (BRÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 785). — Prismen (aus Äther-Alkohol). *F.*: 160° (Zers.). Unlöslich in Äther und Chloroform.

$\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure-phenylhydrazid  $C_{16}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen der wäßr. Lösung der  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (Bd. X, S. 496) oder ihres Lactons (Syst. No. 2531) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2559). — Prismen oder Platten (aus heißem Wasser). Sintert bei ca.  $160^\circ$  und schmilzt unter Zersetzung bis  $167^\circ$ .

[l-Ribonsäure]-phenylhydrazid  $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von [l-Ribonsäure]-lacton (Syst. No. 2548) mit Phenylhydrazin und Wasser auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4218). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F:  $162$ — $164^\circ$  (E. F., Pr.),  $163^\circ$  (NEF, *A.* 357, 228). Löslich in Alkohol (N.), leicht löslich in Wasser (E. F., Pr.).

[d-Arabonsäure]-phenylhydrazid  $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von [d-Arabonsäure]-lacton (Syst. No. 2548) mit Phenylhydrazin (RUFF, *B.* 32, 557). — F:  $214^\circ$  (Zers.).

[l-Arabonsäure]-phenylhydrazid  $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von l-Arabonsäure (Bd. III, S. 473) oder ihrem Lacton (Syst. No. 2548) mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure (E. FISCHER, *B.* 23, 2627). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schmilzt gegen  $215^\circ$  unter Zersetzung (E. F.); F:  $214^\circ$  (NEF, *A.* 357, 228). Unlöslich in Alkohol (N.).

[l-Xylonsäure]-phenylhydrazid  $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Eindampfen von l-Xylonsäure (Bd. III, S. 475) in wäßr. Lösung mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin im Vakuum (NEUBERG, *B.* 35, 1474). — Nadeln. F: ca.  $129^\circ$  (Zers.). Leicht löslich außer in Ligroin und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[d-Lyxonsäure]-phenylhydrazid  $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus [d-Lyxonsäure]-lacton (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, BROMBERG, *B.* 29, 583). — Spieße (aus Alkohol); F:  $164$ — $165^\circ$  (korr.); sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (E. F., Br.). Krystallisiert mit  $2H_2O$ ; schmilzt wasserhaltig gegen  $142^\circ$ , wasserfrei gegen  $148$ — $149^\circ$  (BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 593).

Apionsäure-phenylhydrazid  $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$ . *B.* Aus Apionsäure (Bd. III, S. 476) und Phenylhydrazin durch Erhitzen am Rückflußkühler mit etwas Wasser auf dem Wasserbade (VONGERICHTEN, *A.* 321, 79). — Prismen (aus Essigester). Erweicht bei ca.  $120^\circ$  und schmilzt bei  $126$ — $127^\circ$ . Leicht löslich in Wasser.

Rhamnonsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . Blättchen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $186$ — $190^\circ$  (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (E. FISCHER, MORELL, *B.* 27, 390).

Isorhamnonsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen des Isorhamnonsäure-lactons (Syst. No. 2548) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, HERBORN, *B.* 29, 1965). — Nadeln (aus heißem Alkohol). Sintert gegen  $148^\circ$  und schmilzt völlig bei  $152^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, recht schwer in Aceton.

Fuconsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Fuconsäure-lacton (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin durch Erwärmen mit Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure auf dem Wasserbade (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 309). — Blättchen (aus heißem Wasser). F:  $203$ — $204^\circ$ .

Rhodeonsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Rhodeonsäure-lacton (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin (VOTOČEK, *B.* 37, 3860; *C.* 1905 II, 1527). — F:  $206^\circ$ .

Metasaccharinsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man läßt 1 Tl. gepulvertes Metasaccharin (Syst. No. 2548) mit 3 Tln. 95%igem Alkohol und 0,8 Tln. Phenylhydrazin 2—3 Tage stehen (KILIANI, EISENLOHR, *B.* 42, 2608). — Krystalle (aus Methylalkohol + Äther). F:  $145^{(1)}$ . Leicht löslich in Wasser.

Saccharinsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Saccharinsäure-lacton (Syst. No. 2548) mit Phenylhydrazin und verd. Essigsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbad (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 2733). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $164$ — $165^\circ$ .

<sup>1)</sup> Bezüglich des Schmelzpunktes vgl. auch NEF, *A.* 376 [1910], 73 und KILIANI, *B.* 44 [1911], 109.

[d-Weinsäure]-bis-phenylhydrazid  $C_{16}H_{18}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)]_2$ .  
*B.* Aus d-Weinsäure (Bd. III, S. 481) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 120—140° (BÜLOW, A. 236, 195). Durch Erhitzen des Dimethylesters der d-Weinsäure (Bd. III, S. 510) mit Phenylhydrazin (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* 83, 1363). — Blättchen (aus Alkohol), Krystalle (aus Pyridin und Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 240° (ZERS.) (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 2734); F: gegen 231° (ZERS.) (FR., SL.), 226° (BÜ.).  $[\alpha]_D^{20} + 80,85^\circ$  (in Eisessig;  $p = 0,5672$ ) (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* 89, 1858). — Zeigt die BÜLOWsche Reaktion (BÜ.). Phosgen (Bd. III, S. 13) erzeugt bei 2-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 130° eine Verbindung  

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \text{---} N \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot O \cdot C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C \cdot O \cdot CO \end{array}$$
 (Syst. No. 4709) (FREUND, SCHUFTAN, *B.* 24, 4193).

Traubensäure-bis-phenylhydrazid  $C_{16}H_{18}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)]_2$ .  
*B.* Aus Diformal-traubensäure  $OC \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO$  (Syst. No. 3012) und Phenylhydrazin (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 21, 312). — Blättchen. F: 220°. Mesoweinsäure-bis-phenylhydrazid  $C_{16}H_{18}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)]_2$ .  
*B.* Aus Diformal-mesoweinsäure  $OC \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO$  (Syst. No. 3012) und Phenylhydrazin (L. DE B., VAN E., *R.* 21, 312). — Blättchen. F: 245°.

$\gamma, \delta$ -Dioxy-propylmalonsäure-bis-phenylhydrazid  $C_{18}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus [ $\gamma, \delta$ -Dioxy-propylmalonsäure]-dilacton  

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot O \\ | \quad \quad | \\ O \quad \quad CO \end{array}$$
 (Syst. No. 2760) oder Oxy-valerolacton-carbonsäureäthylester  
 $HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot O$  (Syst. No. 2624) und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (LEUCHS, SPLETTSTÖSSER, *B.* 40, 308). — Nadeln (aus einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Wasser). F: 214° (korr.) (ZERS.). Schwer löslich oder unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

$\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-glutarsäure-bis-phenylhydrazid  $C_{19}H_{24}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)]_2 \cdot CH_2$ . Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem bei 189—190° schmelzenden Monolacton einer  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-glutarsäure („Dimethylpentoxy lactonsäure“; vgl. FITTIG, KRAUS, A. 353, 2, 3)  

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ O \quad \quad CO \end{array}$$
 (Syst. No. 2624) mit Phenylhydrazin und Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade (ATWERS, KAUFFMANN, *B.* 25, 3244). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 176,5°.

b) Höhererschmelzende Form. *B.* Aus dem (wasserfrei) bei 107° schmelzenden Monolacton einer  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-glutarsäure („Isodimethylpentoxy lactonsäure“; vgl. FITTIG, KRAUS, A. 353, 3, 18)  

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ O \quad \quad CO \end{array}$$
 (Syst. No. 2624) oder dem Dilacton einer  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-glutarsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2760) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Wasser (AV., KA., *B.* 25, 3246, 3247). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 186°.

[d-Glykonsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen einer Lösung von 1 Tl. d-Glykonsäure (Bd. III, S. 542) in 10 Tln. Wasser mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 1 Tl. 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 2730). — Prismen (aus heißem Wasser). Sintert bei raschem Erhitzen gegen 195° und schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. 100 Tle. siedenden Wassers lösen 15,1 Tle. Schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

[l-Glykonsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von l-Glykonsäure (Bd. III, S. 545) oder deren Calciumsalz mit essigsaurem Phenylhydrazin in wäBr. Lösung auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 23, 2615). — Tafeln oder Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 200° unter Zersetzung.

dl-Glykonsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von dl-Glykonsäure (Bd. III, S. 546) oder deren Calciumsalz mit essigsaurem Phenylhydrazin in wäBr. Lösung auf dem Wasserbade (E. F., *B.* 23, 2618). — Krystalle (aus Wasser). F: 188—190°.

[d-Gulonsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. [d-Gulonsäure]-lacton (Syst. No. 2568) mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 3 Tln. Wasser auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PILORY, B. 24, 526). — Krystalle. F: 147—149°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

[l-Gulonsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei 1-stdg. Erhitzen von 2 g [l-Gulonsäure]-lacton (Syst. No. 2568), in 4 g Wasser gelöst, mit 1,5 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. FISCHER, STAHEL, B. 24, 532). — Krystalle (aus heißem absolutem Alkohol oder wenig heißem Wasser). F: 147—149° (E. F., Sr.). Dreht in wäßr. Lösung nach rechts (E. F., CURTISS, B. 25, 1029).

dl-Gulonsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim 1-stdg. Erhitzen einer Lösung eines Gemisches von 1 g [d-Gulonsäure]-lacton und 1 g [l-Gulonsäure]-lacton (Syst. No. 2568) in 8 g Wasser mit 1,5 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. FISCHER, CURTISS, B. 25, 1029). — Nadeln (aus heißem absolutem Alkohol). F: 153—155° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

[d-Talonsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei 1½-stdg. Erhitzen von 1 Tl. sirupförmiger, lactonhaltiger d-Talonsäure (Bd. III, S. 546) mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 2 Tln. Wasser auf dem Wasserbade (E. FISCHER, B. 24, 3625). — Prismen (aus Alkohol). F: gegen 155° (Zers.) (E. F.), 161—162° (ANDERSON, Am. 42, 415). Sehr leicht löslich in Wasser (E. F.).  $[\alpha]_D^{20}$ : —24,75° (0,5600 g in 13,4572 g Wasser) (A.).

[d-Mannonsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von roher d-Mannonsäure (Bd. III, S. 547) mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, B. 22, 3220). Beim Kochen von d-mannonsaurem Calcium mit verd. Essigsäure, Phenylhydrazin und etwas Natriumacetat (CLOWES, TOLLENS, A. 310, 174). Aus [d-Mannonsäure]-lacton (Syst. No. 2568) mit Phenylhydrazin und wäßr. Alkohol in der Kälte (NEF, A. 357, 271). — Prismen (aus heißem Wasser) oder Blättchen. F: 216° (C., T.; N.), 214—216° (Zers.) (E. F., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser (E. F., H.).

[l-Mannonsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von 1 Tl. l-Mannonsäure (Bd. III, S. 547) oder deren Lacton (Syst. No. 2568) in 10 Tln. Wasser mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 1 Tl. 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (E. FISCHER, PASSMORE, B. 22, 2732). — F: 214—216° (Zers.).

dl-Mannonsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei minutenlangem Erhitzen von 1 Tl. dl-Mannonsäure-lacton (Syst. No. 2568) in 10 Tln. Wasser mit 2 Tln. Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure auf dem Wasserbade (E. FISCHER, B. 23, 378). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 230° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Alkohol.

[d-Galaktonsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 1 Tl. d-Galaktonsäure (Bd. III, S. 549) in 10 Tln. Wasser mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 1 Tl. 50%iger Essigsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PASSMORE, B. 22, 2731). Aus d-Galaktonsäure mit Phenylhydrazin und Alkohol in der Kälte (ANDERSON, Am. 42, 415). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 200—205° unter Zersetzung (E. F., P.), 203—205° (A.). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser (E. F., P.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +10,8° (in Wasser;  $p = 2,051$ ) (A.).

[l-Galaktonsäure]-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Vgl. darüber E. FISCHER, HERTZ, B. 25, 1258.

dl-Galaktonsäure-phenylhydrazid  $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen einer 20%igen wäßr. Lösung von dl-Galaktonsäure-lacton (Syst. No. 2568) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. FISCHER, HERTZ, B. 25, 1254). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 205° unter Zersetzung.

[ $\alpha$ -Rhamnohexonsäure]-phenylhydrazid  $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_3$ . B. Man kocht das Bariumsalz der  $\alpha$ -Rhamnohexonsäure (Bd. III, S. 550) mit kristallisierter Soda und Wasser bis zur vollständigen Umsetzung; das Filtrat versetzt man nach der Neutralisation durch Essigsäure mit Phenylhydrazin und Essigsäure und erhitzt auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PASSMORE, B. 22, 2733). — Blättchen. Schmilzt gegen 210° (Zers.) (E. F., P.). Löst sich bei 17° in 72 Tln. Wasser (E. F., MORELL, B. 27, 386).

[ $\beta$ -Rhamnohexonsäure]-phenylhydrazid  $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_3$ . B. Aus roher  $\beta$ -Rhamnohexonsäure (Bd. III, S. 551), in der gleichen Menge Wasser gelöst, mit Phenylhydrazin bei 1½-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (E. FISCHER, MORELL, B. 27, 390). — Blättchen (aus Aceton). Beginnt bei 160° zu sintern und schmilzt,

rasch erhitzt, gegen 170° unter Zersetzung. Löst sich in etwa 200 Tln. heißem Aceton. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Fucohexonsäure-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus sirupösem Fucohexonsäure-lacton (Syst. No. 2568) mit Phenylhydrazin in wäbr. Lösung (W. MEYER, TOLLENS, *B.* **40**, 2437). — Blättchen (aus viel Alkohol). Sintert bei 214° und schmilzt bei 218°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die heiße gesättigte Lösung in Pyridin zeigt keine Drehung.

**$\beta$ -Acetoxy-tricarballysäure-tris-phenylhydrazid, Acetylcitronensäure-tris-phenylhydrazid**  $C_{28}H_{26}O_5N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf die äther. Lösung von Acetylcitronensäureanhydrid (Syst. No. 2625) (MANUELLI, DE RIGHI, *G.* **29** II, 158). — Weiße Masse. F: 138°.

**$\beta$ -Acetoxy-tricarballysäure-tris- $[\beta$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid] (P), Acetyl-citronensäure-tris- $[\beta$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid] (P)**  $C_{32}H_{34}O_8N_6 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)[CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5]_2$  (?). *B.* Durch Acetylierung des Acetylcitronensäure-tris-phenylhydrazids (s. o.) (M., DE R., *G.* **29** II, 159). — Krystalle (aus Alkohol) F: 132°. Unlöslich in Ligroin.

**[d-Glyko- $\alpha$ -heptonsäure]-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus [d-Glyko- $\alpha$ -heptonsäure]-lacton (Syst. No. 2569) und Phenylhydrazin (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 2732; vgl. E. FISCHER, *A.* **270**, 87). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 171—172° (E. F., P.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol (E. F., P.).

**[d-Glyko- $\beta$ -heptonsäure]-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Tl. [d-Glyko- $\beta$ -heptonsäure]-lacton (Syst. No. 2569) mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 3 Tln. Wasser auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *A.* **270**, 86). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 150—152°.

**[d-Mannoheptonsäure]-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man kocht das Bariumsalz der d-Mannoheptonsäure (Bd. III, S. 573) mit Soda und Wasser bis zur vollständigen Umsetzung; das Filtrat versetzt man nach der Neutralisation durch Essigsäure mit Phenylhydrazin und Essigsäure und erhitzt auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 2732). — Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 220—223° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**[l-Mannoheptonsäure]-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Analog der der vorangehenden Verbindung (SMITH, *A.* **272**, 185). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt gegen 220° unter völliger Zersetzung.

**dl-Mannoheptonsäure-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. dl-Mannoheptonsäure-lacton (Syst. No. 2569), in 10 Tln. Wasser gelöst, mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 1 Tl. 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (S., *A.* **272**, 186). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung.

**[d-Gala- $\alpha$ -heptonsäure]-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen einer wäbr. Lösung von d-Gala- $\alpha$ -heptonsäure (Bd. III, S. 574) oder ihrem Lacton (Syst. No. 2569) mit Phenylhydrazin in Gegenwart oder Abwesenheit von Essigsäure (E. FISCHER, *A.* **288**, 143). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 226° (korr.) unter Zersetzung. Löslich in ca. 25 Tln. siedendem Wasser.

**[d-Gala- $\beta$ -heptonsäure]-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man läßt d-Galaktose in wäbr. Lösung mit Blausäure unter Zusatz von etwas Ammoniak 3 Tage unter Kühlung stehen, filtriert das ausgeschiedene d-Gala- $\alpha$ -heptonsäure-amid (Bd. III, S. 575) ab, kocht das Filtrat mit Barytwasser, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und dampft das Filtrat zum Sirup ein; man erwärmt 3 Tle. Sirup, gelöst in 9 Tln. Wasser, mit 2 Tln. Phenylhydrazin 2 Stdn. auf dem Wasserbad und trennt das Gemisch von [d-Gala- $\beta$ -heptonsäure]-phenylhydrazid und [d-Gala- $\alpha$ -heptonsäure]-phenylhydrazid durch Krystallisation aus Wasser, in welchem die erste Verbindung leichter löslich ist als die zweite (E. F., *A.* **288**, 152). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 185° unter Zersetzung. Löslich in ca. 13 Tln. Wasser von Zimmertemperatur und in 4 Tln. siedendem Wasser; recht schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.  $[\alpha]_D^{20}$ : —6,32° (in Wasser;  $c = 7,597$ ).

**Rhamnoheptonsäure-phenylhydrazid**  $C_{14}H_{22}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen einer 10%igen wäbr. Lösung von Rhamnoheptonsäure (Bd. III, S. 575) oder ihrem Lacton (Syst. No. 2569) mit essigsäurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3107). — Nadeln (aus heißem Wasser). Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen  $215^\circ$  und schmilzt unter Zersetzung einige Grade höher. Recht schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**Alloschleimsäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erwärmt 1 Tl. Alloschleimsäure (Bd. III, S. 576), gelöst in 12 Tln. heißem Wasser, mit 1 Tl. Phenylhydrazin 1 Stde. auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 24, 2139). — Krystallmasse. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen  $213^\circ$  unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.

**[d-Zuckersäure]-bis-phenylhydrazid**  $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von d-Zuckersäure (Bd. III, S. 577) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat im Wasserbade (MAQUENNE, *Bl.* [2] 48, 721). — Gelblich-weiße Substanz. F:  $210^\circ$  (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

**[l-Zuckersäure]-bis-phenylhydrazid**  $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen der l-Zuckersäure (Bd. III, S. 580) oder ihres sauren Kaliumsalzes in wäbr. Lösung mit essigsäurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. F., *B.* 23, 2622). — Blättchen. F:  $213\text{—}214^\circ$  (Zers.).

**dl-Zuckersäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen der dl-Zuckersäure (Bd. III, S. 580) oder ihres sauren Kaliumsalzes mit essigsäurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung auf dem Wasserbade (E. F., *B.* 23, 2622). — Blättchen. F:  $209\text{—}210^\circ$  (Zers.).

**d-Mannozuckersäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erhitzt eine wäbr. Lösung des Dilactons der d-Mannozuckersäure (Syst. No. 2842) mit essigsäurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 24, 544). — Blättchen. Färbt sich gegen  $200^\circ$  gelb und schmilzt, rasch erhitzt, bei  $212^\circ$  unter Zersetzung. Unlöslich in heißem Wasser.

**Phenylhydrazid des Monolactons der d-Mannozuckersäure**  $C_{12}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CO \cdot O$  s. Syst. No. 2626.

**l-Mannozuckersäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man bringt die Lösung von 1 Tl. festem Dilacton der l-Mannozuckersäure (Syst. No. 2842) in einer kalten Auflösung von 1 Tl. salzsaurem Phenylhydrazin und  $1\frac{1}{2}$  Tln. Natriumacetat in 10 Tln. Wasser sofort in kochendes Wasser (KILIANI, *B.* 20, 2713). — Blättchen. Färbt sich gegen  $210^\circ$  gelb und schmilzt bei  $212\text{—}213^\circ$  unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol.

**Phenylhydrazid des Monolactons der l-Mannozuckersäure**  $C_{12}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CO \cdot O$  s. Syst. No. 2626.

**dl-Mannozuckersäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erwärmt das Dilacton der dl-Mannozuckersäure (Syst. No. 2842) oder das Phenylhydrazid des Monolactons der dl-Mannozuckersäure (Syst. No. 2626) mit einem Überschuß von essigsäurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 24, 545). — Plättchen. Schmilzt rasch erhitzt bei  $220\text{—}225^\circ$ . In Wasser fast unlöslich.

**Phenylhydrazid des Monolactons der dl-Mannozuckersäure**  $C_{12}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CO \cdot O$  s. Syst. No. 2626.

**Schleimsäure-mono-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{16}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem Monolacton der Schleimsäure (Syst. No. 2626), gelöst in Wasser, und Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 24, 2143). — Blättchen (aus essigsäurehaltigem Wasser). F:  $190\text{—}195^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

**Schleimsäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Schleimsäure (Bd. III, S. 581) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei  $120\text{—}140^\circ$  (BüLOW, *A.* 236, 196). Durch Erwärmen von Schleimsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad (MAQUENNE, *Bl.* [2] 48, 722). — Blättchen (aus Phenylhydrazin). F:  $238\text{—}240^\circ$  (Zers.) (B.); bräunt sich bei ca.  $220^\circ$  und schmilzt gegen  $240^\circ$  unter Zersetzung (M.). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in siedendem Phenylhydrazin (B.).

[d-Manno-octonsäure]-phenylhydrazid  $C_{14}H_{22}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen der wäßr. Lösung der d-Manno-octonsäure (Bd. III, S. 588) mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2233). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen  $243^\circ$  unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

[d-Gala- $\alpha\alpha$ -octonsäure]-phenylhydrazid  $C_{14}H_{22}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erwärmen der d-Gala- $\alpha\alpha$ -octonsäure (Bd. III, S. 588) oder ihres Lactons (Syst. No. 2569) mit Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (E. FISCHER, *A.* 238, 149). — Krystallinische Masse (aus Wasser). F: gegen  $235^\circ$  (korr.) (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Rhamnooctonsäure-phenylhydrazid  $C_{15}H_{24}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen der Rhamnooctonsäure (Bd. III, S. 588) oder ihres Lactons (Syst. No. 2569) mit essigsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (E. FISCHER, PIOTRY, *B.* 23, 3110). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen  $220^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

Glyko- $\alpha$ -pentaoxypimelinsäure-bis-phenylhydrazid  $C_{19}H_{24}O_7N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen einer wäßr. Lösung des Monolactons der Glyko- $\alpha$ -pentaoxypimelinsäure (Syst. No. 2626) mit überschüssigem Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 270, 91). — Blättchen. Schmilzt gegen  $200^\circ$  unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

[d-Manno-pentaoxypimelinsäure]-bis-phenylhydrazid  $C_{19}H_{24}O_7N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen der d-Manno-pentaoxypimelinsäure (Bd. III, S. 589) in wäßr. Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (HARTMANN, *A.* 272, 197). — Blättchen. Schmilzt gegen  $225^\circ$  unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

[d-Glyko- $\alpha\alpha\alpha$ -nononsäure]-phenylhydrazid  $C_{15}H_{24}O_9N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_7 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glyko- $\alpha\alpha\alpha$ -nononsäure (Bd. III, S. 591) mit Phenylhydrazin oder essigsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *A.* 270, 104). — Schmilzt, rasch erhitzt, gegen  $234^\circ$  unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol.

[d-Manno-nononsäure]-phenylhydrazid  $C_{15}H_{24}O_9N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_7 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erwärmen von d-Manno-nononsäure (Bd. III, S. 591) in wäßr. Lösung mit Phenylhydrazin und Essigsäure (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2236). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung gegen  $254^\circ$ . Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

$\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]- $\alpha\alpha'$ -dicarbomethoxy-tricarballysäure-trimethylester  $C_{19}H_{24}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)[CH(CO_2 \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und dem Pentamethylester der  $\alpha\gamma$ -Dicarboxy-aconitsäure (Bd. II, S. 882) in trockenem Äther bei gewöhnlicher Temperatur (RUHEMANN, *Soc.* 91, 1363). — Prismen. F:  $135^\circ$ . Wird durch verd. Kalilauge in den 4-Methylester der 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-dicarbonsäure-(3.4)

$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup N = \dot{C} \cdot CO_2H \\ \diagdown CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$  (Syst. No. 3698), Malonsäure und Methylalkohol zerlegt.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.*

Glyoxylsäure-phenylhydrazon  $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Zufügen einer verd. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zu einer durch Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von glyoxylsaurem Calcium (Bd. III, S. 594) (E. FISCHER, *B.* 17, 577; ELBERS, *A.* 227, 353; vgl. DENIS, *Am.* 38, 586). Aus Dichloressigsäure (Bd. II, S. 202), Phenylhydrazin und wäßr. Pottaschelösung (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 133). Durch Oxydation von  $\beta$ -Phenyl-hydrazino-essigsäure (S. 321) mit ammoniakalischer Kupferlösung (E.; BUSCH, *B.* 36, 3881). Bei mehrstündigem Erwärmen von Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon (S. 371) mit Sodalösung auf ca.  $60^\circ$  (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2276). Aus dem zugehörigen Äthylester (S. 336) mit wäßr. Kalilauge (STEYRER, SENG, *M.* 17, 629) oder alkoh. Kalilauge (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* 143, 905) oder



mit alkoh. Natronlauge (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2163). Aus dem Amid (s. u.) durch Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 335). Aus dem Nitril (S. 337) mit alkoh. Kali (BERTINI, *G.* **31** I, 582). — Schwachgelbe Nadeln (aus Wasser oder 70%igem Alkohol). F: 137° (Bu.; Bu., M.), 144° (D.), 143—145° (v. P.); zersetzt sich bei 145° (Bu., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther (E.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwacher Färbung, die auf Zusatz von Kaliumdichromat in Rot übergeht (Sl., Ch.). — Wird durch siedendes Wasser zersetzt (Sl., Ch.). Wird von Natrium-amalgam zu [ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure reduziert (E.). Gibt, mit salpetriger Säure unter Kühlung behandelt, Benzolazoformaldoxim  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:N \cdot OH$  (Syst. No. 2992) (Bu., M.). —  $KC_8H_7O_2N_2 + \frac{1}{2}C_2H_5 \cdot OH$ . Krystalle. Ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (Sl., Ch.). —  $Pb(C_8H_7O_2N_2)_2$ . Gelber Niederschlag (K.).

**Glyoxylsäuremethylester-phenylhydrazon**  $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Glyoxylsäuremethylester (Bd. III, S. 600) und essigsaurem Phenylhydrazin (HARRIES, *B.* **36**, 1936). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 139°.

**Glyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Glyoxylsäureäthylester (Bd. III, S. 601) und salzsaurem Phenylhydrazin (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 904). Beim Erwärmen von Desoxalsäure-triäthylester (Bd. III, S. 586), gelöst in wenig Alkohol, mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natrium-acetat auf dem Wasserbade (STEYER, SENG, *M.* **17**, 629). Beim Eintragen von schwach essigsäurem Benzoldiazoniumacetat (Syst. No. 2193) in die auf 0° abgekühlte Lösung des Kaliumsalzes der Hydrazimethylen-carbonsäureäthylester-sulfonsäure

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown N \cdot SO_3K \end{smallmatrix}$  <sup>1)</sup> (Syst. No. 3641) (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2163). — Fast farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 131° (Sl., Ch.), 130—131° (v. P.), 127° (korr.) (Sr., Se.). Siedet im Vakuum unzerlegt bei etwa 170° (Sl., Ch.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (Sr., Se.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Ferri-chlorid oder Kaliumdichromat rotviolett gefärbt (v. P.). —  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Auflösen von Glyoxylsäure-äthylester-phenyl-hydrazon in kalter alkoholischer Kalilauge (Sl., Ch.). Gelblichweiße Krystalle, die in Lösung allmählich in das Salz  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot COOK + \frac{1}{2}C_2H_5 \cdot OH$  (s. o.) übergehen.

**Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-amids**  $C_8H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Glyoxylsäureamid (Bd. III, S. 603) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäßr. Lösung (CURTIUS, DARAFSKY, MÜLLER, *B.* **39**, 3430). Bei ca. 1-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon (S. 371) mit 2 Mol.-Gew. 60%iger wäßr. Kalilauge (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 333). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 178° (K.), 179—180° (C., D., M.). Sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig (K.). —  $C_8H_9ON_3 + HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (K.).

**Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-methylamids** <sup>2)</sup>  $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-mono-methylamids (S. 371) bei kurzem Erhitzen mit 30%iger Natronlauge auf 100° (TORREY, *B.* **31**, 2162). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 205—209°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Wasser.

**Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-äthylamids**  $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Man kocht das Äthylaminsalz des 1.2.4.5-Tetrazin-dihydrid-(2.3)-dicarbon-säure-(3.6)-bis-äthylamids (Syst. No. 4173) mit verd. Schwefelsäure und fügt zu der noch heißen Lösung eine wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (MÜLLER, *B.* **42**, 3278). — Fast farblose Nadelchen (aus Alkohol). F: 199—200°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Essigester, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser, Benzol, Äther.

**Phenylhydrazon der Glyoxylcarbamidsäure, Phenylhydrazonoacetyl-carbamid-säure**  $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Alloxan-phenylhydrazon  $OC \begin{smallmatrix} \diagup NH \cdot CO \\ \diagdown NH \cdot CO \end{smallmatrix} > C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3627) mit Sodalösung (KÜHLING, *B.* **24**, 4143). — Hellgelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 165° (K., *B.* **31**, 1973). Löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol; löslich in Soda (K., *B.* **24**, 4144).

<sup>1)</sup> Entsprechend den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von DARAFSKY, PRABHAKAR, (*B.* **45**, 2619) und STAUDINGER (*Helv. chim. Acta* **5**, 94) sind die von v. PECHMANN als Hydrazivbindungen formulierten Körper als Hydrazone aufzufassen.

<sup>2)</sup> Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von BILTZ, *B.* **43**, 1603; GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 3062.

**N-Phenyl-N'-[phenylhydrazono-acetyl]-harnstoff**  $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben N-Phenyl-N'-[( $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff (S. 317), durch Erhitzen von N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff (Bd. XII, S. 356) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (FRERICHS, BECKVETS, *Ar.* **237**, 351). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol und Eisessig.

**N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[phenylhydrazono-acetyl]-harnstoff**  $C_{17}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[( $\alpha$ -phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff (S. 317) durch Erhitzen von (nicht näher beschriebenen) N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-chloracetyl-harnstoff mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (F., *B.*, *Ar.* **237**, 353). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

**N,N'-Dimethyl-N-[phenylhydrazono-acetyl]-harnstoff**  $C_{11}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Dimethylalloxan-phenylhydrazon  $OC \begin{smallmatrix} N(CH_3) \cdot CO \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix} > C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3627) mit Soda (KÜHLING, *B.* **24**, 4144). — Weißlichgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 123—124°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Unlöslich in Basen und Säuren.

**Glyoxylsäurenitril-phenylhydrazon, Cyanformaldehyd-phenylhydrazon**  $C_8H_7N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CN$ . *B.* Bei nicht zu langer Behandlung der  $\alpha$ -Form des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (S. 372) mit alkoholisch-wäßrigem Natron, neben Mesoxalsäuremononitril-phenylhydrazon (S. 371) (BERTINI, *G.* **31** I, 581). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, kaltem Eisessig, warmer 50%iger Essigsäure, Natronlauge und Ammoniak. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge Glyoxylsäure-phenylhydrazon (S. 335). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumacetat auf das Natriumsalz des Glyoxylsäurenitril-phenylhydrazons in wäßr. Lösung entsteht [N,N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N > C : N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092).

**Nitrosoderivat**  $C_8H_7ON_4$ . *B.* Aus der essigsäuren Lösung des Glyoxylsäurenitril-phenylhydrazons durch vorsichtigen Zusatz von Natriumnitrit (*B.*, *G.* **31** I, 582). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 157—158°. Löslich in Alkohol und in Alkalien.

**Phenylhydrazono-chloressigsäure-äthylester**  $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. S. 270.

**Phenylhydrazono-bromessigsäure-äthylester und -l-menthylester**  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  s. S. 270.

**Derivate der Phenylhydrazono-nitroessigsäure**  $C_8H_7O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CO_2H$  s. S. 271.

**Glyoxylsäuremethylester-methylphenylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Glyoxylsäuremethylester (Bd. III, S. 600) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) in essigsaurer Lösung (H. MEYER, *B.* **37**, 3592). — Farblose Blättchen (aus Methylalkohol). F: 158—160°. Leicht löslich in Alkohol.

**Glyoxylsäure-äthylphenylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsäurem  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (S. 119) und glyoxylsäurem Kalk (Bd. III, S. 597) in schwach salzsaurer Lösung (ELBERS, *A.* **227**, 354). — Weiße Nadeln (aus Äther + Petroläther). Schmilzt unter Zersetzung bei 121°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Äther, sehr leicht in Alkohol, Essigester, Chloroform, Aceton und Eisessig. Löst sich unzersetzt in konz. Salzsäure mit roter Farbe. — Zerfällt bei 150° in Ammoniak, Blausäure, Äthylanilin (Bd. XII, S. 159) und harzige Produkte.

**Glyoxylsäureäthylester-acetylphenylhydrazon**  $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von Mesoxalsäure-monoäthylester-phenylhydrazon (S. 370) mit Essigsäureanhydrid (v. RECHMANN, *B.* **25**, 3183). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 95°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**2-Carboxy-phenyliminoessigsäure-phenylhydrazid, 2-Carboxy-anil des Glyoxylsäure-phenylhydrazids**  $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [ $\beta, \beta$ -Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 333), gelöst in Alkohol, und Phenylhydrazin, gelöst in verd. Schwefelsäure (GÄRTNER, *A.* **332**, 233). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Wasser oder aus heißem Eisessig). F: 243° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Eisessig und Methylalkohol, reichlicher beim Erhitzen, löslich in Äther, leicht löslich in Aceton. Löst sich in der berechneten Menge Alkalicarbonat oder Natronlauge mit gelber Farbe; bei einem Alkaliüberschuß scheiden sich die Salze aus. Die grüngelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Stehen dunkelrotbraun und scheidet beim Verdünnen mit Wasser die Säure unverändert ab. Ist

gegen siedende alkoholische Kalilauge beständig. Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entstehen Oxalsäure und 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116). Kaliumpermanganat oxydiert zu Oxanilsäure-carbonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 342). —  $KC_{15}H_{12}O_3N_3$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ca(C_{15}H_{12}O_3N_3)_2 \cdot 8\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe Nadelbüschel (aus heißem Wasser). —  $Ba(C_{15}H_{12}O_3N_3)_2$ . Gelbliche Krystallwarzen.

**Äthylester**  $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 2-stdg. Kochen des Silbersalzes des 2-Carboxy-phenyliminoessigsäure-phenylhydrazids mit Äthyljodid in Benzol (G., A. 332, 236). — Fast weiße Nadeln aus kaltem Aceton durch kaltes Wasser oder gelbe Prismen aus Benzol. Sintert bei  $138^\circ$  und schmilzt bei  $140$ – $141^\circ$ . In kleinen Mengen fast unzersetzt destillierbar, siedet in größeren Mengen auch im Vakuum nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser; unlöslich in kalter Natronlauge.

**2-Carboxy-phenyliminoessigsäure-[ $\beta$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid], 2-Carboxy-anil des Glyoxylsäure-[ $\beta$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazids]**  $C_{17}H_{15}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Carboxy-phenyliminoessigsäure-phenylhydrazid (S. 337) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (G., A. 332, 238). — Fast weiße Nadeln (aus Eisessig). *F:*  $268^\circ$ .

**Phenylhydrazono - chloracetaldehyd, „ $\alpha$ -Chlorglyoxalphenylhydrazon“**  $C_8H_7ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CHO$ . *B.* Aus einer mit überschüssigem Natriumacetat versetzten eiskalten wäßrigen Lösung von Chlormalondialdehyd (Bd. I, S. 765) und wäßr. Benzoldiazoniumchlorid (DIECKMANN, PLATZ, B. 38, 2987). Aus Mucocoxychlorsäure (Bd. III, S. 877) und Benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung (D., P., B. 38, 2987 Anm. 3). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). *F:*  $141^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform, leicht in kaltem Aceton und heißem Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Ferrichlorid erst weinrot, dann schmutzigrün, auf Zusatz von Kaliumdichromat blauviolett wird. Alkali greift heftig an unter Dunkelfärbung und Entwicklung von Isonitrilgeruch.

**Phenylhydrazono - chloracetaldehyd - phenylhydrazon, Chlorglyoxalosazon**  $C_{14}H_{13}N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenylhydrazono-chloracetaldehyd (s. o.) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung mit oder ohne Zusatz von Essigsäure (D., P., B. 38, 2988). — Hellgelbe Krystallblättchen (aus Alkohol). *F:*  $142,5^\circ$ . Etwas schwerer löslich als Phenylhydrazono-chloracetaldehyd. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch Kaliumdichromat über Grün in Blau übergeht. — Wird durch alkoh. Kali in  $\alpha, \beta$ -Bis-benzolazo-äthylen  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH : CH \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) übergeführt (D., P.; vgl. STOLLÉ, B. 59 [1926], 1742).

**Phenylhydrazono - nitroacetaldoxim (Benzolazomethazonsäure)**  $C_8H_5O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : N \cdot OH$ . *B.* Aus methazonsaurem Natrium (Bd. I, S. 627) und Benzoldiazoniumnitrat in wäßr. Lösung (KIMICH, B. 10, 141). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol und Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei  $164^\circ$  (unkorr.). Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit charakteristisch gelber Farbe. —  $Na_2C_8H_5O_3N_4 + 2H_2O$ . Rote Krystalle. —  $BaC_8H_5O_3N_4 + H_2O$ . Purpurrotes Pulver.

**$\alpha$  - Oxy -  $\alpha$  - phenylhydrazino - propionsäure - anilid**  $C_{15}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Hinzufügen von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin zu einer kalten äther. Lösung von Brenztraubensäure-anilid (Bd. XII, S. 516) (NEF, A. 270, 300). — Nadeln. Verliert bei längerem Aufbewahren, rasch bei  $70^\circ$  oder beim Erhitzen in Eisessig oder Alkohol, Wasser unter Bildung des Phenylhydrazons des Brenztraubensäure-anilids (S. 340). Schmilzt, im Capillarrohr rasch erhitzt, unter Wasserabspaltung bei  $101$ – $105^\circ$ . Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade entstehen Anilin und Brenztraubensäure-phenylhydrazon (s. u.).

**Brenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) und Phenylhydrazin in ätherischer, wäßriger, essigsaurer oder schwach salzsaurer Lösung (E. FISCHER, JOURDAN, B. 16, 2241; E. FL., B. 17, 578). Bei der Einw. von Essigsäure oder Mineralsäuren auf Brenztraubensäure-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid] (S. 419), neben anderen Produkten (BAMBERGER, GROB, B. 34, 547; B., DE GRUYTER, J. pr. [2] 64, 243). Aus dem Äthylester (S. 339) durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge (JAPP, KLINGEMANN, B. 20, 2942; A. 247, 209) oder durch kurzes Kochen mit verd. Salzsäure (BA., DE GRU.). Aus Brenztraubensäure-carboxymethylester-phenylhydrazon (S. 339) durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat (WOLFF, HEROLD, A. 312, 164). Aus Brenztraubensäure-nitril-phenylhydrazon

(S. 340) durch Erhitzen mit alkoh. Natronlauge (FAVREL, *C. r.* 132, 984; *Bl.* [3] 27, 194). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). *F.*: 175° (FRANKE, KOHN, *M.* 20, 885), 185° (Zers.) (JA., KL., *A.* 247, 209; DE JONG, *R.* 20, 96); schmilzt je nach Art des Erhitzens bei 178° bis 183° unter Zersetzung (BEHREND, TRYLLER, *A.* 283, 227), bei schnellem Erhitzen bei 186° (Zers.) (BA., GROB, *B.* 34, 548), bei ca. 192° (Zers.) (E. FL., *B.* 17, 578; vgl. *B.* 41, 76; NEF, *A.* 270, 302). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin; leicht löslich in ätzenden und kohlensaurer Alkalien (E. FL., JOUR.); die Lösung in Natronlauge ist rosa gefärbt und wird durch Kochen nicht verändert (DE JONG, *R.* 20, 96; vgl. E. FL., JOUR.). Löslich in heißer verdünnter Salzsäure (DE JONG, *R.* 20, 97). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (E. FL., JOUR.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird bald tiefrot (JA., KL., *A.* 247, 211). — Brenztraubensäure-phenylhydrazon zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von Kohlendioxyd, Äthyliden-phenylhydrazin (S. 127) (E. FL., JOUR.) und Diacetyl-bis-phenylhydrazon (S. 159) (JA., KL., *B.* 21, 550; *A.* 247, 211, 222). Wird durch Luft nicht oxydiert; durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Alkohol entsteht das Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-[ $\alpha$ -acetyl- $\beta$ -phenylhydrazids](?) (S. 342) (FREER, *Am.* 21, 42). Wird von Natriumamalgam zu  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenylhydrazino]-propionsäure (S. 322) reduziert; daneben entstehen etwas Alanin und Anilin (E. FL., JOUR.; JA., KL., *A.* 247, 212). Bei der Einw. von Brom auf Brenztraubensäure-phenylhydrazon in äther. Suspension entsteht Brenztraubensäure-[4-bromphenylhydrazon] (S. 446) (FREER, *Am.* 21, 31). Reagiert mit Hydroxylamin-hydrochlorid beim Erhitzen in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Abspaltung von salzsaurem Phenylhydrazin (FULDA, *M.* 23, 916). Liefert beim Schmelzen mit Zinkchlorid bei 195—200° sehr kleine Mengen Indol (Syst. No. 3069) neben anderen Produkten (E. FL., *A.* 236, 141). Beim Erhitzen mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure entsteht Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon (s. u.) (E. FL., JOUR.; E. FL., *A.* 236, 142).

**Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in 2 stereoisomeren Formen (SIMON, *C. r.* 131, 682).

a) Hochschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Neben der stereoisomeren  $\beta$ -Form aus Brenztraubensäure-äthylester (Bd. III, S. 616) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung; man trennt die Isomeren durch Umkrystallisation aus Chloroform, in dem die  $\alpha$ -Form schwerer löslich ist als die  $\beta$ -Form (SIMON, *C. r.* 131, 682). Entsteht bei 12-stdg. Erwärmen von  $\alpha$ -Cyanmilchsäure-äthylester (Bd. III, S. 441) mit Phenylhydrazin auf 60° (GERSON, *B.* 19, 2968). Aus der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 679) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (JAPT, KLINGEMANN, *B.* 20, 2942; *A.* 247, 208). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Isobornsteinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 629) bei Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (FAVREL, *C. r.* 132, 1337). Aus  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenylhydrazino]-propionsäure-äthylester (S. 322) durch Luftoxydation (REISSERT, *B.* 25, 2702). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der  $\beta$ -Form (S. u.) (SL., *C. r.* 131, 684). — *Darst.* Man kocht 1 Tl. Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) 3—4 Stdn. mit 9 Tln. absol. Alkohol und 1 Tl. konz. Schwefelsäure und fällt die Lösung durch Wasser (E. FISCHER, JOURDAN, *B.* 16, 2243; E. FL., *A.* 236, 142). — Farblose (BAMBERGER, DE GRUYTER, *J. pr.* [2] 64, 243 Anm. 1) Säulen. Monoklin prismatisch (DUFFE, *C.* 1901 II, 177; *Z. Kr.* 37, 202; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 285). *F.*: 116° (GE.), 116—117° (E. FL.), 116—117° (korr.) (B., DE GR.), 117° (JA., KL.), 117—118° (FA.), 118—120° (DU.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (E. FL., JOUR.). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (E. FL., JOUR.). — Liefert mit alkoh. Kali (SL.; JA., KL.) oder beim Kochen mit konz. Alkalilauge (E. FL., JOUR.) oder mit verd. Salzsäure (B., DE GR.) Brenztraubensäure-phenylhydrazon. Liefert beim Erhitzen mit der gleichen Menge trockenem Zinkchlorid bei 195° Indol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 3254) neben etwas Indol-carbonsäure-(2) (E. FL., *A.* 236, 142).

b) Niedrigschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Siehe oben bei der  $\alpha$ -Form. — Tafeln. Triklin pinakoidal (DU., *C.* 1901 II, 177; *Z. Kr.* 37, 203; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 286). *F.*: 31—32° (SL., *C. r.* 131, 683). Leichter löslich in den üblichen Solventien als die  $\alpha$ -Form (SL.). — Wird beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung in die  $\alpha$ -Form verwandelt (SL.). Liefert mit alkoh. Kali Brenztraubensäure-phenylhydrazon (SL.).

[ $\alpha$ -Phenylhydrazono-propionyl]-glykolsäure, Brenztraubensäure-carboxymethylester-phenylhydrazon  $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.*

Aus Methyltetronsäure  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH - CO \\ | \\ OC - O - CH_2 \end{array}$  (Syst. No. 2475), in Soda gelöst oder in Natriumacetatlösung suspendiert, und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid unter Eiskühlung (WOLFF, HEROLD, *A.* 312, 163). — Hellgelbe Nadeln (aus heißem Wasser) mit 2 H<sub>2</sub>O. Schmilzt (wasserfrei) bei 163—164°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Wasser. Wird, in konz. Schwefelsäure gelöst, durch Kaliumdichromat blutrot gefärbt. — Spaltet

sich beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat in Glykolsäure (Bd. III, S. 228) und Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338).

**Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-äthylamids**  $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Man behandelt Äthylisocyanid (Bd. IV, S. 107) mit Acetylchlorid, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und gibt zu dem entstandenen (nicht näher beschriebenen) Brenztraubensäure-äthylamid Phenylhydrazinhydrochlorid (NEF, A. 280, 299). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

**Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-anilids**  $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Behandeln von Brenztraubensäure-anilid (Bd. XII, S. 516) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in heißer alkoh. Lösung (NEF, A. 270, 301). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-propionsäure-anilid (S. 338) in Eisessig oder in Alkohol (N.). Aus 1-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5) (Syst. No. 3872) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung unter Zutritt von Luft (DIMROTH, LETSCHE, A. 335, 97). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (N.), 174° (D., L.). Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Eisessig; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (N.).

**Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-p-toluidids**  $C_{16}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man behandelt Brenztraubensäure-p-toluidid (Bd. XII, S. 969) in Alkohol oder Äther mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in der Kälte und erhitzt das entstandene (nicht rein isolierte)  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-propionsäure-p-toluidid für sich oder besser in Alkohol oder Äther (SMITH, Am. 16, 386). — Krystalle (aus Alkohol). F: 204°.

**Bis-[ $\alpha$ -phenylhydrazono-propionyl]-anilin**  $C_{24}H_{23}O_2N_5 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO]_2N \cdot C_6H_5$ . *B.* Man leitet in eine äther. Lösung von Brenztraubensäure einen starken Strom von Chlorwasserstoff und einen langsamen Strom von Phosphorwasserstoff, behandelt die entstandene Verbindung  $C_9H_9O_6P$  (Bd. III, S. 613) in alkoh. Suspension mit 2 Mol.-Gew. Anilin und mischt die resultierende Verbindung  $C_{21}H_{23}O_6N_2P$  (Bd. III, S. 614) mit Phenylhydrazin (MESSINGER, ENGELS, B. 21, 2919, 2923, 2924). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°.

**Brenztraubensäurenitril-phenylhydrazon, Acetylcyanid-phenylhydrazon**  $C_9H_9N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Man gibt (nicht näher beschriebenes) Methylmalonsäure-methylester-nitril zu einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid und fügt dann Natronlauge bis zur alkal. Reaktion hinzu (FAVREL, C. r. 132, 983; Bl. [3] 27, 194). — Weiße Blättchen (aus Benzol). F: 150—151°. Beim Erhitzen mit alkoh. Natron entsteht Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338). —  $C_6H_5N_3 + HCl$ . Farblose Nadelchen (aus Wasser). F: 197—198°.

**Phenylhydrazon des N,N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidins**  $C_{25}H_{20}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C[NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H] \cdot N : C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus N,N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidin (Bd. XIV, S. 355) und Phenylhydrazin (KOWALSKI, NIEMENTOWSKI, B. 30, 1191). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). Erweicht bei 165—170° und schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

**Phenylhydrazon des N,N'-Bis-[5-methyl-2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidins**  $C_{25}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C[NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H] \cdot N : C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus N,N'-Bis-[5-methyl-2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidin (Bd. XIV, S. 486) und Phenylhydrazin (K., N., B. 30, 1192). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 202° und schmilzt bei 206° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

**Phenylhydrazon der Brenztraubenhydroxamsäure**  $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(OH) \cdot N \cdot OH$ . *B.* Beim Behandeln von Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon (S. 339) mit einer alkoh. Lösung von Hydroxylamin (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, Soc. 81, 1573). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Essigester). F: 148°<sup>1)</sup>. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Äther.

**Acetylderivat**  $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Phenylhydrazon der Brenztraubenhydroxamsäure (s. o.) durch Acetylierung (P., A., B., C., Soc. 81, 1574). — Farblose Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). F: 113°<sup>2)</sup>. — Ammoniumsalz und Natriumsalz sind löslich in Alkohol.

**Phenylhydrazon des Brenztraubenhydroximsäure-chlorids,  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -iso-nitroso-aceton-phenylhydrazon**  $C_9H_{10}ON_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CCl \cdot N \cdot OH$ . *B.* Aus Brenztraubenhydroximsäure-chlorid (Bd. III, S. 620) in alkoh. Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (PONZO, CHARRIER, G. 37 II, 70). — Gelbbraune Nadeln (aus Chloroform). F: 124° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther.

<sup>1)</sup> In einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit beschreibt GASTALDI, G. 53, 640 das Phenylhydrazon der Brenztraubenhydroxamsäure als eine bei 178—179° schmelzende Verbindung.

<sup>2)</sup> GASTALDI, G. 53, 642 erhielt ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 142° (Zers.).

**Acetylmethylnitrolsäure-phenylhydrazon**,  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -isonitroso-aceton-phenylhydrazon  $C_9H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(NO_2) : N \cdot OH$ . *B.* Aus Acetylmethylnitrolsäure (Bd. III, S. 621) und salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (BEHREND, TRYLLER, A. 283, 223). — Goldgelbe Nadelchen. Krystallisiert (aus Äther + Petroläther) in ätherhaltigen bernsteingelben Prismen, die an der Luft verwittern (B., SCHMITZ, A. 277, 332). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen  $126^\circ$  und  $132^\circ$  unter Zersetzung (B., TR.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Ligroin (B., SCH.).

**Chlorbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht in geringer Menge neben Brenztraubensäure-phenylhydrazon durch Kochen von Chloroxalessigsäurediäthylester (Bd. III, S. 786) mit verd. Schwefelsäure und Behandeln des Produktes mit salzsaurem Phenylhydrazin (PERATONER, STRAZZERI, G. 211, 289). — Citronengelbe Nadeln. F:  $199$ — $200^\circ$ .

**Brenztraubensäure-methylphenylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Vermischen von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) mit einer schwach salzsauren Lösung von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (E. FISCHER, JOURDAN, B. 16, 2245). — Gelbliche Nadeln (aus Äther + Ligroin). Wird bei  $70^\circ$  weich und schmilzt bei  $78^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin (E. F., J.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Ammoniak und 1-Methyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254) (E. F., J.; E. F., HESS, B. 17, 561).

**Brenztraubensäure-diphenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von N,N-Diphenyl-hydrazin und Brenztraubensäure (E. FISCHER, HESS, B. 17, 567). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $145^\circ$ . Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Äther und kaltem Alkohol. Die Lösungen sind gelb. — Beim Erwärmen der Lösung in Eisessig mit rauchender Salzsäure entsteht 1-Phenyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254).

**Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-phenylhydrazids**  $C_{15}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionsäure-anhydrid (Bd. II, S. 251) in Benzol beim Versetzen mit Phenylhydrazin (OTTO, HOLST, J. pr. [2] 42, 78). Man leitet in die äther. Lösung von Brenztraubensäure einen starken Strom von Chlorwasserstoff und einen langsamen Strom von Phosphorwasserstoff und erwärmt die entstandene Verbindung  $C_9H_9O_6P$  (Bd. III, S. 613) gelinde mit überschüssigem Phenylhydrazin (MESSINGER, ENGELS, B. 21, 2919, 2922). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F:  $162^\circ$  (M., E.),  $163^\circ$  (O., H.). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem Alkohol (M., E.) und in Benzol (O., H.).

**$\alpha$ -Imino- $\alpha$ -phenylhydrazino-aceton** bezw.  **$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenylhydrazono-aceton**  $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot CH_3$  bezw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ , Brenztraubensäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon]<sup>1)</sup>. *B.* Aus N,N'-Diphenyl-formazylmethylketon

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot N \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) mit alkoh. Schwefelammonium in der Kälte ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot N \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$ ) (BAMBERGER, LORENZEN, B. 25, 3541; B., DE GRUYTER, B. 26, 2783). Bei schwachem Erwärmen von N,N'-Diphenyl-formazylmethylketon mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade (B., L., B. 25, 3543; B., DE GRU., B. 26, 2785; J. pr. [2] 64, 230). — *Darst.* Man leitet in die Suspension von 10 g N,N'-Diphenyl-formazylmethylketon in 100 g absol. Alkohol bei  $0^\circ$  trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung und hierauf Schwefelwasserstoff ein, bis Lösung erfolgt und die rote Farbe der Lösung in Braungelb umgeschlagen ist; man kocht kurze Zeit, filtriert, dampft zur Trockne und vertreibt dann das Anilin mit Wasserdampf (B., DE GRU., J. pr. [2] 64, 234). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F:  $183^\circ$  (B., L.; B., DE GRU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, sehr schwer in kaltem Benzol und siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Ligroin; leicht löslich in Mineralsäuren (B., L.). — Zerfällt mit Jodwasserstoffsäure in Wasser, Ammoniak, Anilin und Propylamin (JAGERSPACHER, B. 28, 1283). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure das Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazons] (S. 342) (B., DE GRU., B. 26, 2785; J. pr. [2] 64, 241). Bei der Einw. salpetriger Säure in Gegenwart von Salzsäure entsteht Brenztraubensäure-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid] (S. 419) (B., GROB, B. 34, 539; B., DE GRU., J. pr. [2] 64, 242). Brenztraubensäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] gibt beim Erhitzen in alkoh. Lösung mit 40%iger Formaldehydlösung auf dem Wasserbade  $\alpha$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -methylenamino-aceton (S. 343); liefert analog mit Benzaldehyd  $\alpha$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -benzalamino-aceton (S. 343) (B., GROB, B. 34, 542, 543). Gibt mit Essigsäureanhydrid bei  $40$ — $45^\circ$  das Acetylderivat (s. den folgenden Artikel), bei mehrstündigem Kochen 1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3873) (B., DE GRU., B. 26, 2785; J. pr. [2] 64, 235). Liefert bei kurzem Erhitzen mit Phenylhydrazin auf  $115$ — $120^\circ$  das Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazons] (B., DE GRU., B. 26, 2785; J. pr. [2] 64, 239).

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

**$\alpha$ -Acetimino- $\alpha$ -phenylhydrazino-aceton** bzw.  **$\alpha$ -Acetamino- $\alpha$ -phenylhydrazono-aceton**  $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man löst 3 g Brenztraubensäure- $[\omega$ -phenyl-amidrazon] (S. 341) bei 40–45° in 30 g Essigsäureanhydrid und läßt  $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. stehen (BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2785; *J. pr.* [2] 64, 235). — Weißgelbe Nadeln. F: 143°. Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Ligroin und Wasser; unlöslich in verd. Säuren. — Beim Eindampfen mit verd. Essigsäure entsteht 1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3873).

**$\alpha$ -Imino- $\alpha$ -phenylhydrazino-aceton-phenylhydrazon** bzw.  **$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenylhydrazono-aceton-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{17}N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . **Phenylhydrazon des Brenztraubensäure- $[\omega$ -phenyl-amidrazons]**<sup>1)</sup>. Existiert in 2 vielleicht stereoisomeren Formen (JAGERSPACHER, *B.* 28, 1284).

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus Brenztraubensäure- $[\omega$ -phenyl-amidrazon] (S. 341) bei kurzem Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 115–120° oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2785; *J. pr.* [2] 64, 239, 241). Beim Erwärmen von *N,N'*-Diphenyl-formazylmethylketon (Syst. No. 2092) mit überschüssigem Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel (*B.*, DE G., *J. pr.* [2] 64, 231; vgl. *B.*, LORENZEN, *B.* 25, 3543). — Weißes Krystallpulver (aus Wasser oder Benzol) oder Nadelchen (aus Ligroin). F: 224° (*B.*, DE G.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin (*B.*, DE G.). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit bläulichter Farbe (*B.*, DE G.). Alkalien färben die Base oder ihre alkoh. Lösung rot (*B.*, DE G.). Bildet mit Mineralsäuren gelbgefärbte, gut krystallisierende Salze, die in heißem Wasser leicht löslich sind (*B.*, DE G.). — Oxydiert sich an der Luft (*B.*, DE G.). Beim Erhitzen mit Eisessig auf 180° entsteht neben Anilin 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid (Syst. No. 3872) (*B.*, DE G.). — Hydrochlorid. Schmilzt bei 114–115° unter Abspaltung der Salzsäure (*B.*, DE G.). —  $2C_{15}H_{17}N_5 + H_2SO_4$ . F: 211° (*B.*, DE G.). —  $C_{15}H_{17}N_5 + HNO_2$ . Nadelchen. F: 135° (JAGERSPACHER, *B.* 28, 1283). Schwer löslich in Wasser (*J.*). Verdünnte Mineralsäuren erzeugen eine Verbindung  $C_{15}H_{14}N_6$  (dunkelviolette Flocken, löslich in den üblichen Mitteln mit bordeauxroter Farbe) (*J.*). Beim Kochen mit Ligroin wird salpetrige Säure abgespalten und es entstehen das hochschmelzende und das niedrigschmelzende Phenylhydrazon des Brenztraubensäure- $[\omega$ -phenyl-amidrazons] und 5-Benzolazo-2-phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3999) (*J.*).

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Beim Kochen des salpetrigsauren Salzes des hochschmelzenden Phenylhydrazons des Brenztraubensäure- $[\omega$ -phenyl-amidrazons] (s. o.) mit Ligroin, neben anderen Produkten (JAGERSPACHER, *B.* 28, 1284). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 136°. — Zerfällt mit Eisessig bei 250° in Anilin und 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid (Syst. No. 3872).

**Phenylhydrazon des Brenztraubensäure- $[\alpha$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazids]** (?)  $C_{17}H_{19}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (?). *B.* Bei der Oxydation von Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) mit Quecksilberoxyd in Alkohol (FREER, *Am.* 21, 42). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186,5°. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) und Brenztraubensäure-phenylhydrazon.

**$\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenylhydrazono-aceton**, „ **$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methyl-glyoxal- $\alpha$ -phenylhydrazon**“  $C_9H_9ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine gut gekühlte wäbrig-alkoholische Lösung von Chlor-acetylaceton (Bd. I, S. 785) in Gegenwart von überschüssigem Kaliumacetat (DIECKMANN, PLATZ, *B.* 38, 2989). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136,5°. Kaum löslich in Wasser, schwer in der Kälte, ziemlich leicht in der Wärme in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht löslich in kaltem Aceton. Alkali greift lebhaft an, wobei Isonitrilgeruch auftritt. Mit Phenylhydrazin entsteht  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenylhydrazono-aceton-phenylhydrazon (s. u.).

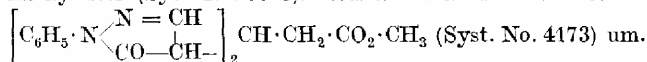
**$\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenylhydrazono-aceton-phenylhydrazon**, „ **$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methyl-glyoxalosazon**“  $C_{15}H_{15}N_4Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die kalt gesättigte Lösung des  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenylhydrazono-acetons (s. o.) (DIECKMANN, PLATZ, *B.* 38, 2989). — Citronengelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 182,5° (Zers.); unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Aceton; die gelbe Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat bläulich (D., P.). — Mit alkoh. Kali entsteht  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo- $\alpha$ -propylen (Syst. No. 2092) (D., P.; vgl. STOLLÉ, *B.* 59 [1926], 1742).

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

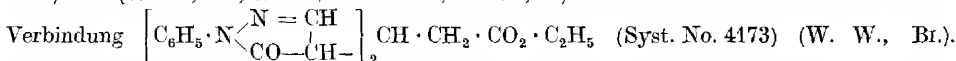
**$\alpha$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -methylenamino-aceton**  $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH_2$ . *B.* Beim Erhitzen einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung von Brenztraubensäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] (S. 341) mit 40%iger Formaldehydlösung auf dem Wasserbade (BAMBERGER, GROB, *B.* 34, 543). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 136—136,5°. (Der Schmelzpunkt ändert sich beim Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol, Aceton oder Wasser.) Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

**$\alpha$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -benzalamino-aceton**  $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot N : (CH \cdot C_6H_5)$ . *B.* Beim Erwärmen von Brenztraubensäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade (*B.*, G., *B.* 34, 542). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei 156° und schmilzt bei 159—159,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich löslich in heißem Alkohol und heißem Ligroin, mäßig in Äther.

**Malonaldehydsäuremethylester - phenylhydrazon**, **Formylelessigsäuremethyl-ester-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man bringt eine gekühlte wäbr. Lösung der Natriumverbindung des Formylelessigsäure-methylesters (Bd. III, S. 627) zu einer gekühlten Auflösung von Phenylhydrazin in soviel Salzsäure, daß das Natrium vollständig in Natriumchlorid übergeht (W. WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* 316, 40). — Gelbliche, sich bald dunkler färbende Kryställchen (aus Methylalkohol). F: 46° bis 47°. — Bei wiederholter Destillation im Vakuum entsteht 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 3643). Wandelt sich beim Kochen mit Toluol in die Verbindung



**Malonaldehydsäureäthylester - phenylhydrazon**, **Formylelessigsäureäthylester - phenylhydrazon**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man bringt eine gekühlte wäßrige Lösung der Natriumverbindung des Formylelessigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 627) zu einer gekühlten Auflösung von Phenylhydrazin in soviel verd. Salzsäure, daß das Natrium vollständig in Natriumchlorid übergeführt wird (W. WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* 316, 34). — Gelblich gefärbte Nadelchen (aus warmem Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 54° und 57° (W. W., *Br.*). Färbt sich beim Stehen rotbraun und verschmiert zu einem dunkelgefärbten Harze (W. W., *Br.*). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat nur schwach rotbraun gefärbt (W. W., *Br.*). — Geht bei wiederholter Destillation im Vakuum in 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) über (W. W., *Br.*; W. W., BYWATERS, *A.* 356, 45). Liefert beim Kochen mit Toluol die



Liefert beim Sättigen der absolut-alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff 1-Phenyl-pyrazol-[carbonsäure-(4)-äthylester]-[essigsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 3667) (W. W., *Br.*).

**Phenylhydrazon des Malonaldehydsäure-amids**, **Phenylhydrazon des Formylelessigsäure-amids**  $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Malonaldehydsäureamid (Bd. III, S. 628) und Phenylhydrazin (LANGHELD, *B.* 42, 2371). — Krystalle (aus Alkohol). F: 239—240°.

**Propionylameisensäure-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Propionylameisensäure (Bd. III, S. 629) und salzsaurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung (WISLICENUS, ARNOLD, *B.* 20, 3395; *A.* 246, 333). Durch Hinzufügen einer wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) zu einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylacetessigester (Bd. III, S. 691) und Verseifen des hierbei entstehenden Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (JAPP, KLINGEMANN, *B.* 20, 2943; *A.* 247, 216). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Äthylmalonsäurediäthylester (Bd. II, 644) in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat und Verseifen des hierbei entstandenen Äthylesters mit verd. Natronlauge (FAVREL, *C. r.* 132, 1337; *Bl.* [3] 27, 327). — Farblose Nadeln oder Prismen (aus Benzol oder Alkohol) (VAN DER SLEEN, *R.* 21, 232); hellgelbe Nadeln (aus Äther + Ligroin) (FETTING, DANNENBERG, *A.* 331, 125). F: 142—142,5° (v. d. S.), 144—145° (W., A.; *Fr.*, D.), 151—152° (FA.), 152° (Zers.) (J., KL.). — Wird von Natriumamalgam zu  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-buttersäure (S. 323) reduziert (J., KL.). Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoh. Schwefelsäure 3-Methyl-indol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 3254) (W., A.).

**Propionylameisensäureäthylester - phenylhydrazon**  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Propionylameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 629) und Phenylhydrazin (VAN DER SLEEN, *R.* 21, 235). Weitere Bildungen siehe im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 192—193° (v. d. SL.).



**Propionylameisensäurenitril-phenylhydrazon, Propionylcyanid-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CN$ . *B.* Man gibt Benzoldiazoniumchloridlösung zu  $\alpha$ -Cyan-buttersäure-äthylester (Bd. II, S. 645) und macht mit Natronlauge alkalisch (FAVREL, *C. r.* **132**, 984; *Bl.* [3] **27**, 198). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 81—82°.

**Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigester (Bd. III, S. 632) in dem dreifachen Vol. Äther unter Kühlung mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (NEF, *A.* **266**, 71; MICHAEL, *Am.* **14**, 519; vgl. KNORR, *A.* **238**, 146). — Farblose Nadeln. F: 50° (N.). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Ligroin (N.). — Ist, gut gereinigt, mehrere Wochen beständig (MICH.). Zerfällt beim Erwärmen (N.; MICH.) oder beim Behandeln mit verd. Mineralsäure oder alkoholischem Alkali (MICH.) in Alkohol und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561). Wird von Quecksilberoxyd in absol. Alkohol zu  $\beta$ -Benzolazocrotonsäure-äthylester (Syst. No. 2092) oxydiert (N.). Beim kurzen Stehen der Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3254) (N.; WALKER, *Am.* **14**, 577). Einw. von Brom: FREER, *Am.* **21**, 63. Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 60° entsteht 4,4'-Benzal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4143) (LACHOWICZ, *M.* **17**, 357). Beim Behandeln mit überschüssiger Blausäure entsteht  $\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]- $\beta$ -cyan-buttersäure-äthylester (S. 329) (v. MÜLLER, PLÖCHL, *MÜNCH.* **B. **25**, 2071). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon in äther. Lösung entstehen nebeneinander: 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3506) und 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) (STOLZ, *B.* **28**, 633; vgl. N.; FREER, *Am.* **14**, 420; *J. pr.* [2] **47**, 250; WALKER, *Am.* **14**, 584; **16**, 436; KNORR, *B.* **28**, 701).**

**Acetessigsäure-l-menthylester-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Durch Zusammenschmelzen von Acetessigsäure-l-menthylester (Bd. VI, S. 40) mit Phenylhydrazin (COHN, *M.* **21**, 203; C. TAUSS, *B.* **33**, 731). — Weiße Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 620; *B.* **33**, 731). F: 82—83° (C., T.). Ziemlich unbeständig; zersetzt sich beim Stehen an der Luft (C.; C., T.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (C.).

**Phenylhydrazon des Acetessigsäure-amids**  $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Acetessigsäureamid (Bd. III, S. 659) und Phenylhydrazin (CLAISEN, MEYER, *B.* **35**, 583). — F: 128°. — Geht beim Versetzen mit Mineralsäuren in 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) über.

**Phenylhydrazon des Acetessigsäure-anilids**  $C_{16}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man kocht eine alkoh. Lösung von 5,31 g Acetessigsäure-anilid (Bd. XII, S. 518) und 3,24 g Phenylhydrazin auf und läßt 12 Stdn. stehen (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1170). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. — Beim Kochen mit Eisessig oder Natronlauge entsteht 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561). Benzoldiazoniumchlorid erzeugt  $\alpha, \beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure-anilid (S. 363).

**Mono-phenylhydrazon des N,N'-Bis-acetoacetyl-benzidins**  $C_{26}H_{26}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. N,N'-Bis-acetoacetyl-benzidin (Bd. XIII, S. 231) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 140—150° unter Druck (HEIDRICH, *M.* **19**, 699). — Weiße körnige Krystalle. Zersetzt sich bei 250°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr leicht in verd. Alkalilauge.

**Acetessigsäurenitril-phenylhydrazon, Cyanaceton-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Cyanaceton (Bd. III, S. 659) und essigsaurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung (HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 238). Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und essigsaurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 131; MOHR, *J. pr.* [2] **79**, 14). Aus Diacetonitril und Phenylhydrazin in absol. Alkohol im siedenden Wasserbade (M.). Durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen Diacetonitril und Phenylhydrazin (M.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (B.), 99—101° (M.), 101—102° (CLAISEN, *B.* **42**, 66). — Geht schon beim gelinden Erwärmen mit verd. Salzsäure in 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3561) über (WALTHER, *J. pr.* [2] **55**, 143; M.). Liefert mit salpetriger Säure 1-Phenyl-5-imino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup N = \\ \diagdown C(NH) \cdot C : N \cdot OH \end{matrix} \cdot C \cdot CH_3$  (Syst. No. 3588) (W.).

**Acetessigsäureäthylester-methylphenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Mischen äquimolekularer Mengen  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin

(S. 117) und Acetessigester (Bd. III, S. 632) (DEGEN, A. 236, 156). — Rotgelbes Öl. Mischt sich mit Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin in jedem Verhältnis. — Liefert beim Erhitzen mit der fünffachen Menge Zinkchlorid, zuletzt auf 150°, 1,2-Dimethyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3254).

**Acetessigsäureäthylester - diphenylhydrazon**  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N:N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Vermischen der alkoh. Lösungen von Acetessigester (Bd. III, S. 632) und *N,N*-Diphenyl-hydrazin (S. 122) (HANTZSCH, HORNOSTEL, B. 30, 3008). — Schmilzt unscharf zwischen 120 und 135°, anscheinend unter Umwandlung in eine leicht lösliche flüssige Form. Die feste Form ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

**Acetessigsäureäthylester - [aminoformyl-phenyl-hydrazon], Acetessigsäure-äthylester-[2-phenyl-semicarbazon]**  $C_{13}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) : N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1 g 2-Phenyl-semicarbazid (S. 276) und 0,9 g Acetessigester (Bd. III, S. 632) in alkoh. Lösung nach Zusatz von 1 Tropfen konz. Salzsäure (ROLLA, G. 38 I, 341). — Krystalle. F: 190°. Schwer löslich in warmem Alkohol und Benzol.

**Acetessigsäureäthylester - guanlyphenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N[C(NH_2) : NH] : N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Nitrat entsteht, wenn man eine mit etwas Salpetersäure angesäuerte Lösung von 4,5 g *N*-Amino-*N*-phenyl-guanidin-nitrat (S. 277) in 10 ccm Wasser mit 3,9 g Acetessigester (Bd. III, S. 632) versetzt (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, G. 31 I, 523). —  $C_{13}H_{18}O_2N_4 + HNO_3$ . Krystalle (aus Wasser). F: 160°.

**Acetessigsäureäthylester-[aminothioformyl-phenyl-hydrazon], Acetessigsäure-äthylester-[2-phenyl-thiosemicarbazon]**  $C_{13}H_{17}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH_2) : N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 278) in wenig Alkohol und Acetessigester (Bd. III, S. 632) bei Gegenwart von einigen Tropfen konz. Salzsäure (ROLLA, G. 38 I, 347). — Weiße Krystalle. F: 142°. Unlöslich in Alkohol.

**Acetessigesterderivat des [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilids**  $C_{20}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) : N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid (S. 317) und Acetessigester (Bd. III, S. 632) in heißer alkoh. Lösung (RUPE, HEBERLEIN, A. 301, 61). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Acetessigester und [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid gespalten. Durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Ausgießen in Wasser entsteht 1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyridazintetrahydrid-carbonsäure-(4)  $C_6H_5 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} N : C(CH_3) \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} \rangle CH \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3696).

**Acetessigesterderivat des [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[4-dimethylamino-anilids]**  $C_{22}H_{28}O_3N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) : N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[4-dimethylamino-anilid] (S. 317) und Acetessigester (Bd. III, S. 632) in alkoh. Lösung (RUPE, VŠETČKA, A. 301, 77). — Weiße Nadeln. F: 185°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

**Phenylhydrazon des Acetessigsäure-phenylhydrazids**  $C_{16}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Cyclobutandion-(1,3) (Bd. VII, S. 552) in Benzol (CHICK, WILSMORE, Soc. 93, 948). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 152—153°. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

**Succinaldehydsäure-phenylhydrazon,  $\beta$ -Formyl-propionsäure-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH : N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution hat, s. bei Thiobernsteinsäureanhydrid  $\begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CO \end{matrix} \rangle S$ , Syst. No. 2475.

**Phenylhydrazon des Succinaldehydsäure-phenylhydrazids, Phenylhydrazon des  $\beta$ -Formyl-propionsäure-phenylhydrazids**  $C_{16}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erwärmen von Succinaldehydsäure (Bd. III, S. 667) mit Phenylhydrazin auf 150° (PERKIN jun., SPRANKLING, Soc. 75, 16). Beim Erhitzen von Itadibrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 643) in Wasser mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (FICHTER, GUGGENHEIM, J. pr. [2] 76, 548). Aus 5 g Aconsäure  $\begin{matrix} O \cdot CH \\ | \\ OC \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C \cdot CO_2H$  (Syst. No.

2619) und 9 g Phenylhydrazin bei gelindem Erwärmen (REITTER, BENDER, A. 339, 374). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Methylalkohol). F: 182° (REI., BE.), 184—185° (F., G.), 188—189° (WISLIGENUS, BÖKLEN, REUTHE, A. 363, 353), 189—190° (HARRIES, HIMMELMANN, B. 42, 167), 192° (P. jun., Sp.). — Liefert bei der Oxydation mit rotem Quecksilberoxyd in heißem Alkohol die Verbindung  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (H : N \cdot N(C_6H_5))_2]$  (Syst. No. 2244) (F., G.).

**Butyrylameisensäure-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen einer wäbr. Lösung des Bariumsalzes der Butyrylameisensäure (Bd. III, S. 669) mit Natriumacetat und salzsaurer Phenylhydrazinlösung (FIRTH, DANNENBERG, *A.* **331**, 131). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 114—115° (F., D.), 98° (BRUNNER, *M.* **15**, 751; LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1150).

**Lävulinsäure-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man löst Phenylhydrazin mittels möglichst wenig Essigsäure in Wasser und versetzt dann mit einer wäbr. Lösung von Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) (E. FISCHER, *A.* **236**, 146; Höchster Farbw., D. R. P. 37727; *Frdl.* **1**, 225). — Farblose Prismen (aus Benzol). F: 108° (E. F., *A.* **236**, 146). Reichlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und in heißem Benzol (E. F., *A.* **236**, 146). — Geht oberhalb 160° in 1-Phenyl-6-oxo-3-methyl-pyridazintetrahydrid  $C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} N : C(CH_3) \\ CO - CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$  (Syst. No. 3563) über (E. F., *A.* **236**, 147; Hö. Fa.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure völlig in Lävulinsäure und Phenylhydrazin (E. F., *A.* **236**, 147). Liefert beim Erhitzen mit der 5-fachen Menge Zinkchlorid auf 125° 2-Methyl-indol-essigsäure-(3) (Syst. No. 3254) (E. F., *A.* **236**, 149). Wird durch Kochen mit einer verd. Brenztraubensäure-Lösung in kurzer Zeit in Brenztraubensäure-phenylhydrazon und Lävulinsäure übergeführt (E. F., *A.* **253**, 64).

**Lävulinsäureäthylester-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei langsamem Eingießen von 5 Tln. Lävulinsäureäthylester (Bd. III, S. 675) in die Lösung von 4 Tln. Phenylhydrazin in 5 Tln. Äther (E. FISCHER, *A.* **236**, 148; Höchster Farbw., D. R. P. 37727; *Frdl.* **1**, 225). Aus Lävulinsäureäthylester und salzsaurer Phenylhydrazin in wäbr. Lösung (MICHAEL, *J. pr.* [2] **44**, 115). — Platten oder Prismen (aus Benzol). F: 110° (E. F.; Hö. Fa.); erweicht bei ca. 103° und schmilzt zwischen 106° und 108° (M.). — Läßt sich durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Zinkchlorid auf 140° und Verseifung des entstandenen Äthylesters in 2-Methyl-indol-essigsäure-(3) überführen (E. F.).

**Lävulinsäureäthylester-methylphenylhydrazon**  $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Mischen äquimolekularer Mengen  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) und Lävulinsäureäthylester (Bd. III, S. 675) (DEGEN, *A.* **236**, 158). — Hellgelbes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter stark vermindertem Druck. — Läßt sich durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Zinkchlorid auf 150° und Verseifung des entstandenen Äthylesters in 1,2-Dimethyl-indol-essigsäure-(3) überführen (Syst. No. 3254).

**Phenylhydrazon des Lävulinsäure-phenylhydrazids**  $C_{17}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (VOLHARD, *A.* **267**,

107). Aus 1 Mol.-Gew. „Acetylävulinsäure“  $\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 2506),

gelöst in 10 Tln. Eisessig, und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in Essigsäure (BREDT, *A.* **256**, 325) oder besser aus denselben Komponenten beim Zusammenreiben ohne Lösungsmittel (V.). Aus Chlorvalerolacton  $\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \\ OC \cdot O \cdot CCl \cdot CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 2459) oder dem Lacton

$\begin{matrix} H_2C - CH \\ | \\ OC \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 2460) in Äther und Phenylhydrazin (B.). — Weiße Prismen (aus

heißem Alkohol). F: 178° (B.), 180,5—181,5° (V.). Schwer löslich in Alkohol (V.). — Liefert beim Erhitzen mit gelbem Quecksilberoxyd in Alkohol die Verbindung  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot N(C_6H_5)]_2$  (Syst. No. 2244) (V.; vgl. FICHTER, GUGGENHEIM, *J. pr.* [2] **76**, 547).

**$\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 679) mit Phenylhydrazin in Äther auf 50—60° (WALKER, *Ann.* **16**, 434). — Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei —15° entsteht 1-[4(?) - Sulfo-phenyl]-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3563) und daneben  $\alpha$ -[Indolyl-(2)]-propionsäure-äthylester (Syst. No. 3254).

**Isobutyrylameisensäure-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Isobutyrylameisensäure (Bd. III, S. 682) und salzsaurer Phenylhydrazin in wäbr. Lösung (BRUNNER, *M.* **15**, 763; FRANKE, KOHN, *M.* **20**, 888). Aus Isobutyrylameisensäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **132**, 418; *Bl.* [3] **25**, 1035). — Schwefelgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Der Schmelzpunkt variiert mit der Art des Erhitzens (F., K.); es finden sich die Angaben: Schmelzpunkt 129° (Zers.)

(Br., *M.* 15, 763), 137° (F., K.), 156—157° (Bou., W.). — Zerfällt beim Kochen mit 15%iger alkoh. Schwefelsäure in Kohlendioxyd und 2.3-Dimethyl-indol (Syst.No.3071) (Br., *M.* 16, 183).

**$\alpha$ -Methyl-lävulinsäure-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 689) mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (ZANETTI, *G.* 21 II, 29). — Schwachgelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 122° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther.

**$\alpha$ -Methyl-lävulinsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-lävulinsäure-äthylester (Bd. III, S. 689) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Z., *G.* 21 II, 30). — Schwachgelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 105°. Löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure.

**Methyläthylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Methyläthylbrenztraubensäure (Bd. III, S. 690) und essigsaurem Phenylhydrazin in Wasser (MEBUS, *M.* 26, 491). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 142° (LocQUIN, *Bl.* [3] 35, 964).

**$\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 691) und Phenylhydrazin in wenig absol. Äther (WALKER, *Am.* 16, 430). — Liefert beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei —12° 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3254) (W., *Am.* 16, 435).

**Trimethylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Aus Trimethylbrenztraubensäure (Bd. III, S. 697) und Phenylhydrazinacetat in wäbr. Lösung (GRÜCKSMANN, *M.* 10, 773). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157° bis 158° (Zers.) (G.), 153° (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* 327, 204).

**Trimethylbrenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Aus Trimethylbrenztraubensäureäthylester (Bd. III, S. 697) und Phenylhydrazin in Äther (CARLINFANTI, *G.* 29 I, 272). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 42—43°.

**Isobutylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isobutylbrenztraubensäure (Bd. III, S. 699) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (FITTIG, KAEHLBRANDT, *A.* 305, 63). — Farblose Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und warmem Benzol.

**$\alpha,\alpha$ -Dimethyl-lävulinsäure-phenylhydrazon, Mesitonsäure-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 702) und Phenylhydrazinacetat in wäbr. Lösung (ANSCHÜTZ, GILLET, *A.* 247, 104; LAPWORTH, *Soc.* 85, 1221). — Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). F: 121,5° (A., G.), 135° (L.). Sehr unbeständig (A., G.); färbt sich an der Luft und am Licht braun (L.). Schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol und heißem Benzol (L.). — Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser entsteht 1-Phenyl-6-oxo-3.5.5-trimethyl-pyridazintetrahydrid  $C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} N \\ CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} > CH_2$  (Syst. No. 3564) (A., G.).

**Dimethyläthylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Dimethyläthylbrenztraubensäure (Bd. III, S. 702) und Phenylhydrazin (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* 327, 207). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 146°.

**$\alpha,\alpha,\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -formyl-propionsäure-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -formyl-propionsäure (Bd. III, S. 703) und Phenylhydrazin (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 1000). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110°. Schwer löslich in Äther.

**$\beta$ -Isopropyl-lävulinsäure-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Isopropyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 709) und Phenylhydrazin (WALLACH, *A.* 323, 342). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100—101°.

**Phenylhydrazon der  $\beta$ -Isopropyl- $\delta$ -acetyl-n-valeriansäure aus Tetrahydrocarvon**  $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Stehen der  $\beta$ -Isopropyl- $\delta$ -acetyl-n-valeriansäure aus Tetrahydrocarvon (Bd. III, S. 720) mit essigsaurem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (BAEYER, *B.* 29, 32). — Gelbliche Nadeln. *F.*: 102°.

**$\nu$ -Keto-behensäure-phenylhydrazid**  $C_{28}H_{48}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\nu$ -Keto-behensäure (Bd. III, S. 726) mit Phenylhydrazin auf 150° (HOLT, BARUCH, *B.* 26, 840; BARUCH, *B.* 27, 176). — *F.*: 111° (H., B.). — Spaltet beim Kochen mit FEHLINGScher Lösung den gesamten Stickstoff ab (H., B.).

**Maleinaldehydsäure-phenylhydrazon,  $\beta$ -Formyl-acrylsäure-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Maleinaldehydsäure (Bd. III, S. 727) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei niedriger Temperatur (FECHT, *B.* 38, 1273). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 158—159°.

**Dibrommaleinaldehydsäure-phenylhydrazon, Mucobromsäure-phenylhydrazon**  $C_{10}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CBr : CBr \cdot CO_2H$ . *B.* Durch langsames Zufügen einer wäbr. Lösung von 0,55 g salzsaurem Phenylhydrazin zu einer kalten wäbrigen Lösung von 1 g Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) und 0,41 g krystallisierter Soda, Lösen des gelben Niederschlags in schwach erwärmtem Alkohol und allmähliches Versetzen mit warmem Wasser (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* 34, 1012). — Gelbe Nadelchen. Zersetzt sich bei 105—106°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und heißem Benzol, sehr wenig löslich in heißem Ligroin.

**$\beta$ -Acetyl-acrylsäure-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Acetyl-acrylsäure (Bd. III, S. 731) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (DECKER, *B.* 21, 2937). Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit alkoh. Alkali (BENDER, *B.* 21, 2494). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 157° unter Ammoniak- und Wasserabgabe (D.; B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und heißem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (D.).

**Äthylester**  $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Vermischen der auf 0° abgekühlten Lösungen gleicher Mengen  $\beta$ -Brom-lävulinsäure-äthylester (Bd. III, S. 677) und Phenylhydrazin, gelöst je im vierfachen Volumen absol. Alkohols (BENDER, *B.* 21, 2493). — Gelbe Schuppen (aus absol. Alkohol). *F.*: 117,5°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — Wird durch alkoh. Alkali verseift. Erwärmt man die alkoh. Lösung des Esters mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade, bis die Lösung nur noch eine schwach gelbliche Färbung zeigt, und verdampft den Alkohol und die Salzsäure, so erhält man neben anderen Produkten 2-Methyl-indol-essigsäure-(3) (Syst. No. 3254).

**Phenylhydrazon des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters**  $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_5H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 597) und Phenylhydrazin unter Wärmeentwicklung (DIECKMANN, *A.* 317, 59). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 93°.

**Phenylhydrazon des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-nitrils, Phenylhydrazon des 1-Cyan-cyclopentanons-(2)** (vgl. Bd. X, S. 599)  $C_{12}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_5H_7 \cdot CN$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 126° (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 710).

**Phenylhydrazon des 1-Äthylon-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylesters,  $\alpha,\alpha$ -Äthylen-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_3H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 1-Äthylon-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 600) mit etwas weniger als der berechneten Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (FREER, PERKIN, *Soc.* 51, 839). — Amorph. Sehr leicht löslich in fast allen üblichen Mitteln.

**Phenylhydrazon der Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1)**  $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_5H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4) (Bd. X, S. 847) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in Wasser, auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Kohlendioxidentwicklung (BAEYER, TUTTIN, *B.* 22, 2183). — Hellgelbes Krystallpulver. *F.*: 125°. Zerfällt beim Erwärmen mit Mineralsäuren in Ammoniak und Carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(2 oder 4) (Syst. No. 3260).

**Phenylhydrazon der 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1), Camphononsäure-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_5H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ . *B.*

Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen einer Lösung von rechtsdrehender Camphononsäure (Bd. X, S. 616) in verd. Essigsäure mit 1 Mol.-Gew. essigsaurem Phenylhydrazin und Fällen des Produkts mit Wasser (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 75, 1001). — Fast farblose Nadeln (aus Chloroform oder Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Essigester, Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

**Phenylhydrazon der 1.2.2-Trimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), Camphonsäure-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Camphonsäure (Bd. X, S. 619) und essigsaurem Phenylhydrazin beim Vermischen der wäbr. Lösungen (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 77, 456). — Pulveriger weißer Niederschlag. Nicht umkrystallisierbar. —  $NaC_{16}H_{21}O_2N_2 + H_2O$ . Nadeln.

**Phenylhydrazon der 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-essigsäure-(2) (?), 3-Phenylhydrazono-1.2.2-trimethyl-cyclopentyllessigsäure (?)**  $C_{16}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_5H_4(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H(?)^1$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen der essigsauren Lösungen von 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-essigsäure-(2) (?) (Bd. X, S. 621) und Phenylhydrazin (MANASSE, SAMUEL, *B.* 30, 3159). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 123—124°.

**Phenylhydrazon der 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1)**  $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_5H_8(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim kurzen Erhitzen einer wäßrigen Lösung von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 632) mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig (PERKIN, THORPE, *Soc.* 79, 780). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei 217°. Schwer löslich in Wasser.

**Phenylhydrazon der Ketopinsäure**  $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_9H_{13} \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Ketopinsäure (Bd. X, S. 636) und Phenylhydrazin in Essigsäure (ARMSTRONG, GILLES, RENWICK, *Soc.* 69, 1401). — Krystalle (aus Eisessig). F: 126° (WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* 56 [1923], 636).

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(6)-carbon-säure-(2)-nitrils, 6-Cyan-dihydrocarvon-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_7(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3) : CH_2$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen von 6-Cyan-dihydrocarvon (Bd. X, S. 640) und Phenylhydrazin auf 100° (LAPWORTH, *Soc.* 89, 952). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 113° und 124° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther. — Wird bei längerem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren hydrolysiert.

**[d-Campher-carbonsäure-(3)]-phenylhydrazid, Camphocarbonsäure-phenylhydrazid**  $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot \overset{CO}{\underset{CH}{\text{C}}} > C_8H_{14}$ . *B.* Aus Camphocarbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 644) und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei 100° (BRÜHL, *B.* 24, 3394; Höchster Farbw., D. R. P. 65259; *Frdt.* 3, 929). — Prismen (aus Methylalkohol oder verd. Äthylalkohol). F: 131—132°; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Methylalkohol, schwerer in kaltem Äthylalkohol, Äther und heißem Wasser (BR., *B.* 24, 3394). Besteht aus einem Gemenge zweier isomerer Verbindungen, von denen die eine bei 137°, die andere bei 126—127° schmilzt; sie können durch Krystallisation aus Petroläther auf Grund ihrer verschiedenen Ausscheidungsform (Krystallkörner bezw. Nadeln) mechanisch getrennt werden (BRÜHL, *B.* 26, 291).

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-[3<sup>2</sup>-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylesters**  $C_{20}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_5(CH_3)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-3-[3<sup>2</sup>-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Bd. X, S. 649) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 110° (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 335). — Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 162—163°. Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin.

**$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-phenyllessigsäure-methylamid**  $C_{15}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von Phenylglyoxylsäure-methylamid (Bd. X, S. 659) in konzentrierter ätherischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther bei 0° (NEF, *A.* 280, 293). — Weiße Flocken. Spaltet unter Gelbfärbung leicht Wasser ab.

<sup>1</sup>) Vgl. Bd. X, S. 621 Anm.

Unlöslich in Wasser. Liefert bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade Methylamin und Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (s. u.).

**$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylglydrazino-phenylessigsäure-o-toluidid**  $C_{21}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt eine konzentrierte, 30° warme Lösung von Phenylglyoxylsäure-o-toluidid (Bd. XII, S. 824) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und kühlt auf 0° ab (NEF, A. 270, 319). — Weiße Körner. Spaltet beim Aufbewahren, rascher bei 60° oder beim Erhitzen der Lösungen, unter Gelbfärbung Wasser ab. Liefert bei gelindem Erwärmen mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (s. u.).

**Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) und Phenylhydrazin in verdünnter, salzsaurer Lösung (ELBERS, A. 227, 341; vgl. auch E. FISCHER, B. 17, 578). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Beginnt beim langsamen Erhitzen bei 153° zu schmelzen und sich zu zersetzen; schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 160° unter Gasentwicklung (E. F., B. 29, 210; vgl. EL.). F: 159° (CIAMICIAN, SILBER, G. 22 II, 524), 163° (NEF, A. 280, 295). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und in kochendem Eisessig (E. F., B. 17, 578; EL.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 165° in Kohlendioxyd und Benzaldehydphenylhydrazon (S. 134) (EL.). Entwickelt beim Kochen mit Alkohol etwas Benzaldehyd (EL.). Bei der Reduktion von Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon in verd. Natronlauge mit Natriumamalgam unter Kühlung entsteht  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenylhydrazino]-phenylessigsäure (Syst. No. 2080) und dann weiter Anilin und  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 460) (EL.).

**Phenylglyoxyssäurenitril - phenylhydrazon, Benzoylcyanid - phenylhydrazon**  $C_{14}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von [4-Dimethylamino-phenyl]- oder [4-Diäthylamino-phenyl]-[ $\mu$ -cyan-azomethin]-phenyl (Bd. XIII, S. 107) mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, unter Abspaltung von p-Amino-dialkylanilin (SACHS, BRY, B. 34, 121). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 152°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

**4 - Brom - phenylglyoxylsäure - phenylhydrazon**  $C_{14}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot Br) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen einer lauwarmen wäßrigen Lösung von 4-Brom-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 663) mit einer schwach sauren Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (RUPE, B. 28, 259). — Eigelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 180,5°.

**2-Nitro-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ . Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 2-Nitro-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 664) in Wasser beim Versetzen mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (FEHRLIN, B. 23, 1579). — Rubinrote Krystalle (aus Alkohol), hellgelbe Täfelchen (aus Eisessig). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 165–166° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, nahezu unlöslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Ligroin; 100 Tle. der Lösung in Eisessig enthalten bei 20° 1,24 Tle. (F.). Sehr leicht löslich in kalter konzentrierter Salpetersäure und in wäßr. Alkalien (F.). Wird von konz. Salzsäure nicht verändert (F.). Wird durch alkoh. Alkali (F.) oder durch mehrstündiges Stehen mit wäßr. Kalilauge (KRAUSE, B. 23, 3618) in die höherschmelzende Form (s. u.) übergeführt. Gibt in alkoh. Lösung beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure Isatin-phenylhydrazon-(3) (Syst. No. 3206) (KR.).

b) Höherschmelzende Form. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form (s. o.) bei der Einw. von Alkalilauge in wäßrig-alkoholischer Lösung (FEHRLIN, B. 23, 1575, 1580) oder auch bei längerem Stehen mit wäßr. Kalilauge (KRAUSE, B. 23, 3618). — Goldglänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 189–190° (F.; KR.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin; 100 Tle. der Lösung in Eisessig enthalten bei 20° 0,28 Tle. (F.). Sehr schwer löslich in wäßr. Kalilauge (F.). Wird von kalter Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen (F.). Konzentrierte Salzsäure ist ohne Einwirkung (F.). Wird in alkoh. Lösung beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure in Isatin-phenylhydrazon-(3) (Syst. No. 3206) übergeführt (KR.).

**2-Nitro-phenylglyoxylsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden 2-Nitro-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (s. o.), gelöst in absol. Alkohol, mit Äthyljodid und Natriumäthylat bei 130–140° (KRAUSE, B. 23, 3621). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 126–128°.

**3-Nitro-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von 3-Nitro-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 665) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (FEHRLIN, B. 23, 1576). — Hellgelbe viersseitige Täfelchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 174–175° (F.). Verhalten gegen Alkali: KRAUSE, B. 23, 3621.

**4-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril-phenylhydrazon, 4-Nitro-benzoylcyanid-phenylhydrazon** ( $\alpha$ -Benzolazo-4-nitro-benzoylcyanid)  $C_{14}H_{10}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine Lösung von 4-Nitro-benzoylcyanid (Bd. IX, S. 456) in alkoh. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **43**, 111; *B.* **16**, 341). — Orange gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 201—202°.

**2,4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-methylester-phenylhydrazon** ( $\alpha$ -Benzolazo-2,4-dinitro-phenylessigsäure-methylester)  $C_{15}H_{12}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Die Lösung von 1 g 2,4-Dinitro-phenylessigsäure-methylester (Bd. IX, S. 459) in 25 g Alkohol wird mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 5 g Natriumacetat versetzt und dann 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid unter Kühlung zugegeben (A. MEYER, *B.* **21**, 1307; vgl. V. MEYER, *B.* **22**, 320). — Tieforangefarbene Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 182° (A. M.), 182—183° (V. M.). Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Kalilauge tiefblau infolge der Bildung des Kaliumsalzes, nach kurzer Zeit erfolgt aber Entfärbung und Ausscheidung des Kaliumsalzes der 1-Phenyl-6-nitro-indazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3646) (V. M.).

**Phenylglyoxylsäure-methylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben einer Verbindung  $C_{15}H_{14}ON_3$  (S. 118) durch Vermischen der verdünnten essigsauren Lösungen von Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin; man läßt einige Tage stehen, behandelt den Niederschlag mit wenig Äther und den darin unlöslichen Anteil mit verd. Natronlauge, wobei die Verbindung  $C_{15}H_{14}ON_3$  ungelöst bleibt; die alkal. Lösung fällt man mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag aus warmem absoluten Alkohol um (ELBERS, *A.* **227**, 350). — Gelbe Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 116°. Zerfällt bei 120° in Kohlendioxyd und Benzaldehyd-methylphenylhydrazon (S. 138). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, etwas leichter löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr leicht in Essigester, Benzol und Aceton. — Ziemlich beständig gegen verd. Säuren; konz. Mineralsäuren spalten Benzaldehyd ab. Natriumamalgam bewirkt Spaltung in  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 460) und Methylanilin.

**2-Nitro-phenylglyoxylsäure-methylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 664), gelöst in Wasser, mit einer Lösung von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol auf 60—65° (FEHRLIN, *B.* **23**, 1583). — Rotgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 141—142°.

**Phenylglyoxylsäure-äthylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben einer Verbindung  $C_{16}H_{17}ON_3$  (S. 120) beim Versetzen einer Lösung von  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin in mäßig verd. Essigsäure mit Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654); man läßt 2 Tage stehen, filtriert dann den Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig Äther und behandelt den hierin unlöslichen Anteil mit verd. Natronlauge, wobei die Verbindung  $C_{16}H_{17}ON_3$  ungelöst bleibt; die alkal. Lösung wird mit Salzsäure gefällt (ELBERS, *A.* **227**, 346). — Gelbe Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 109,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol; leicht löslich in Alkalien. — Sehr beständig gegen verd. Säuren; beim Kochen mit konz. Salzsäure entweicht Benzaldehyd. Wird von Natriumamalgam in  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 460) und Äthylanilin zerlegt.

**$\omega$ -Imino- $\omega$ -phenylhydrazino-acetophenon** bzw.  **$\omega$ -Amino- $\omega$ -phenylhydrazono-acetophenon**  $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , **Phenylglyoxylsäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon]**<sup>1)</sup>. *B.* Bei der Reduktion von *N,N'*-Diphenyl-formazylphenylketon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) mit alkoh. Schwefelammonium (BAMBERGER, WITTER, *B.* **26**, 2789; *J. pr.* [2] **65**, 147). — Goldgelbe Blätter oder Nadeln. *F.*: 152°. Leicht löslich in den üblichen Mitteln, schwerer in Schwefelkohlenstoff, noch schwerer in Ligroin. — Essigsäureanhydrid erzeugt zunächst ein Acetylderivat (s. den folgenden Artikel), bei längerem Erwärmen 1-Phenyl-5-methyl-3-benzoyl-1,2,4-triazol (Syst. No. 3877).

**$\omega$ -Acetimino- $\omega$ -phenylhydrazino-acetophenon** bzw.  **$\omega$ -Acetamino- $\omega$ -phenylhydrazono-acetophenon**  $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenylglyoxylsäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon] (s. o.) und lauwarmem Essigsäureanhydrid bei 2-stdg. Stehen (BAMBERGER, WITTER, *B.* **26**, 2789; *J. pr.* [2] **65**, 148). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 143° und 156°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, schwer in Ligroin. Löst sich eosinfarben in konz. Schwefelsäure. Zeigt die Bülowische Reaktion. — Liefert beim Kochen oder längerem Stehen mit Essigsäureanhydrid 1-Phenyl-5-methyl-3-benzoyl-1,2,4-triazol (Syst. No. 3877).

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.



$\omega$ -Oximino- $\omega$ -phenylhydrazino-acetophenon-oxim bzw.  $\omega$ -Hydroxylamino- $\omega$ -phenylhydrazono-acetophenon-oxim  $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(N \cdot OH) \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot OH) \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Phenylfuroxan  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \parallel \\ N-O-N \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ N \end{array}$  (Syst. No. 4625) in Benzollösung beim Versetzen mit Phenylhydrazin (WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 63). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 173° unter Schäumen.

Phthalaldehydsäure-methylphenylhydrazon, 2-Formyl-benzoesäure-methylphenylhydrazon  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) in siedendem Alkohol (ALLENDORFF, *B.* **24**, 2352). — F: 167°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und verd. Alkohol, leicht in absol. Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Toluol.

Phthalaldehydsäure-diphenylhydrazon, 2-Formyl-benzoesäure-diphenylhydrazon  $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei kurzem Kochen einer wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) und 1 Mol.-Gew. Natriumacetat mit einer konzentrierten wäbrigen Lösung von salzsaurem N.N-Diphenylhydrazin, der eine Spur Salzsäure hinzugefügt wird (ALLENDORFF, *B.* **24**, 2349). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. —  $Ca(C_{20}H_{15}O_2N_2)_2$ . Gelber Niederschlag.

Isophthalaldehydsäure-phenylhydrazon, 3-Formyl-benzoesäure-phenylhydrazon  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isophthalaldehydsäure (Bd. X, S. 671) und Phenylhydrazin in Essigsäure (REINGLASS, *B.* **24**, 2424). — F: 112–115°.

Isophthalaldehydsäurenitril-phenylhydrazon, 3-Cyan-benzaldehyd-phenylhydrazon  $C_{14}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Beim Versetzen einer wäbr. Lösung von Isophthalaldehydsäure-nitril (Bd. X, S. 671) mit verdünnter essigsaurer Phenylhydrazinlösung (REINGLASS, *B.* **24**, 2422). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

Terephthalaldehydsäure-phenylhydrazon, 4-Formyl-benzoesäure-phenylhydrazon  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Terephthalaldehydsäure (Bd. X, S. 671) und Phenylhydrazin in Essigsäure (REINGLASS, *B.* **24**, 2424). — F: 212–214° (R.), 226° (Löw, *A.* **231**, 367).

Benzoylacetonnitril-phenylhydrazon,  $\omega$ -Cyan-acetophenon-phenylhydrazon  $C_{11}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von essigsaurer Phenylhydrazin auf Benzoylacetonnitril (Bd. X, S. 680) in wäbrig-alkoholischer Lösung (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 135; vgl. OBRÉLA, *A.* **266**, 328). Durch Einw. von essigsaurer Phenylhydrazin auf  $\beta$ -Imino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril (Bd. X, S. 681) (S., *J. pr.* [2] **58**, 135; vgl. BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 132). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 146–147°; leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin (S.). — Lagert sich leicht in 1,3-Diphenyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3568) um, besonders glatt beim Erhitzen um wenige Grade über den Schmelzpunkt (S.).

Benzoylessigsäureäthylester-diphenylhydrazon  $C_{23}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Vermischen der alkoh. Lösungen von Benzoylessigester (Bd. X, S. 674) und N.N-Diphenylhydrazin (HANTZSCH, HORNOSTEL, *B.* **30**, 3009). — Prismen. F: 109–110°.

Benzoylacetonnitril-diphenylhydrazon,  $\omega$ -Cyan-acetophenon-diphenylhydrazon  $C_{21}H_{17}N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Benzoylacetonnitril mit N.N-Diphenylhydrazin (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 149; vgl. MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 1241; *Bt.* [4] **1**, 1073). — Etwas gelb gefärbte Prismen (aus verd. Alkohol). F: 148° (S.). — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Acetophenon ab (M., L.).

Phenylbrenztraubensäure-phenylhydrazon  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsaurem Phenylhydrazin und Phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 682) in verd. Alkohol (W. WISLIENUS, *B.* **20**, 593). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 160–161°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol.

2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-phenylhydrazon  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen einer wäbr. Lösung von 2-Nitro-phenyl-

brenztraubensäure (Bd. X, S. 684) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zum Sieden (REISSERT, *B.* 30, 1038). — Gelbe Krystalle (aus wenig Alkohol durch Wasser). F: 148—149° (Zers.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin und Wasser.

**4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei kurzem Kochen der alkoh. Lösung von 4-Nitro-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 685) mit salzsaurem Phenylhydrazin (REISSERT, *B.* 30, 1049). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 168° (Zers.).

**Phenylformylelessigsäuremethylester-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben Phenylformylelessigsäure-phenylhydrazid (s. u.) beim Hinzufügen von Phenylhydrazin zu einer Lösung von Phenylformylelessigsäure-methylester (Bd. X, S. 686) in absol. Alkohol unter Eiskühlung (BÖRNER, Dissert. [Würzburg 1899], S. 45; *C.* 1900 I, 122). — Hellbräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 116—117°. Geht beim Erhitzen auf 180° in 1,4-Diphenyl-pyrazolon-(5) über.

**Phenylformylelessigsäureäthylester-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Entsteht neben Phenylformylelessigsäure-phenylhydrazid (s. u.) und einer bei 155—156° schmelzenden Verbindung (Bd. X, S. 688, Z. 22 v. u.), wenn man die  $\alpha$ -Form oder die  $\beta$ -Form des Phenylformylelessigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 687, 688) in der 5—6-fachen Menge absol. Alkohols löst, die berechnete Menge Phenylhydrazin unter guter Kühlung hinzufügt und das Gemisch 24 Stdn. stehen läßt; es scheidet sich zunächst Phenylformylelessigsäureäthylester-phenylhydrazon aus, dann Phenylformylelessigsäure-phenylhydrazid und die bei 155—156° schmelzende Verbindung (WISLICENUS, *B.* 28, 773). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64°; zerfällt bei 180° in Alkohol und 1,4-Diphenyl-pyrazolon-(5).

**Phenylformylelessigsäuremethylester - diphenylhydrazon**  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der  $\alpha$ -Form des Phenylformylelessigsäure-methylesters (Bd. X, S. 686) und N,N-Diphenyl-hydrazin ohne Solvens oder besser in methylalkoholischer Lösung (BÖRNER, Dissert. [Würzburg 1899], S. 51; *C.* 1900 I, 122). — Weiße Nadelchen. F: 86—87°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

**Phenylformylelessigsäureäthylester - diphenylhydrazon**  $C_{23}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylformylelessigsäure-äthylester und N,N-Diphenylhydrazin ohne Solvens oder in benzolischer oder methylalkoholischer Lösung (B., Dissert. [Würzburg 1899], S. 53; *C.* 1900 I, 122). — Fast farblose Prismen (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 105—107°. Löslich in Alkohol und Äther, weniger leicht löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

**Phenylformylelessigsäure - phenylhydrazid**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHO$ . *B.* s. oben im Artikel Phenylformylelessigsäureäthylester-phenylhydrazon. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 91—93°; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die durch Eisenchlorid in Dunkelgrün übergeht (WISLICENUS, *B.* 28, 773).

**$\beta$ -Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen der gesättigten ätherischen Lösung von  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 696) mit Phenylhydrazin in geringem Überschuß (KUES, PAAL, *B.* 18, 3326). — Nadeln, die sich allmählich in gelbes Harz umwandeln. F: 63—65°; ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol; leicht löslich in Soda und Säuren (KUES, P.). — Geht beim Erhitzen auf 100—160° in 6-Oxo-1,3-diphenyl-pyridazintetrahydrid  $C_6H_5 \cdot N \cdot \begin{smallmatrix} N=C(C_6H_5) \\ CO-CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$  (Syst. No. 3568) über (KUGEL, *A.* 299, 53).

**$\beta$ -Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazid**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Lacton  $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot C : CH \cdot CH_2 \\ O \quad CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2464) der  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-vinylelessigsäure („stabilem Phenylcrotonlacton“) und Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade (BIEDERMANN, *B.* 24, 4079; vgl. FITTIG, *A.* 299, 1). In geringer Menge durch 4—5-stdg. Erwärmen von 1 Tl.  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure mit 3 Tln. Phenylhydrazin, 3 Tln. 50%iger Essigsäure und 10 Tln. Wasser auf dem Wasserbade (B., *B.* 24, 4080). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°, löslich in heißem Alkohol, Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin (B.).

**Phenylhydrazon des  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazids**  $C_{22}H_{22}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 5 g  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure mit 7 g Phenylhydrazin im Wasserbade (KUGEL, *A.* 299, 51). — Prismen. F: 195°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Aceton und Amylalkohol.

**Benzylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen der konzentrierten wäßrigen Lösung von Benzylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 699) mit essigsäurem Phenylhydrazin (FITTIG, *A.* **299**, 31; W. WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 555). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). *F*: 149—151° (W. W., M.), 144—145° (F.). — Geht beim Kochen mit 10%iger alkoh. Schwefelsäure in 3-Benzylindol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 3264) über (W. W., M.).

**$\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 699) und Phenylhydrazin in konzentrierter alkoholischer Lösung unter Eiskühlung (BECKH, *B.* **31**, 3163). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol), die sich an der Luft oberflächlich gelb färben. *F*: 104°. — Geht beim Erhitzen auf 170° oder Kochen mit Eisessig in 3-Methyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) über.

**$\alpha$ -Benzoyl-propionitril-phenylhydrazon,  $\alpha$ -Cyan-propionphenon-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Man erhitzt Benzoesäureäthylester, Propionitril und Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 150°, nimmt mit Wasser auf, schüttelt mit Äther und fügt zu der wäßr. Lösung salzsaures Phenylhydrazin, gelöst in Wasser (v. WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 307). — Schwach braun gefärbte Tafeln (aus Benzol). *F*: 100—104°.

**6-Nitro-3-methyl-phenylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-3-methyl-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 703) mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 390). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Wasser). *F*: 150° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.

**p-Tolylacetonitril-phenylhydrazon, 4-Methyl- $\omega$ -cyan-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Man löst 5 g  $\beta$ -Imino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure-nitril (Bd. X, S. 704) in 65 g Alkohol, vermischt unter Kühlung mit einer Mischung von 5 g Phenylhydrazin in 4 g Eisessig und läßt in der Kälte mehrere Stunden stehen (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 144). — Schwach gelb gefärbte Nadeln. *F*: 153°. — Geht durch Lösen in Eisessig oder Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1-Phenyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3568) über.

**2-Nitro-4-methyl-phenylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)] \cdot CO_2H$ . *B.* Beim kurzen Erhitzen der wäßr. Lösung von 2-Nitro-4-methyl-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 704) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zum Sieden (REISSERT, *B.* **30**, 1051). — Nadelchen (aus absol. Alkohol). *F*: 170°.

**4-Acetyl-phenacetonitril-phenylhydrazon, 4-Acetyl-benzylcyanid-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Man erwärmt 4-Acetyl-benzylcyanid (Bd. X, S. 706) kurze Zeit mit Phenylhydrazin und gießt dann in Essigsäure (KUNCKELL, *B.* **39**, 3146). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 112—114°.

**$\alpha$ -Phenyl-lävulinsäure-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Phenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 709) mit essigsäurem Phenylhydrazin; man fällt die Lösung mit Wasser (WEITNER, *B.* **18**, 793). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). *F*: 140°.

**$\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Geht von selbst in 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) über (WALKER, *Am.* **16**, 442). Liefert beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei —15° 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5)-sulfonsäure-(x) (s. bei 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5), Syst. No. 3568) (W., *Am.* **16**, 440).

**3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{16}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6(NO_2)_2(CH_3)_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Man kocht 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 714) 6 Stdn. mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung (DITTRICH, V. MEYER, *A.* **264**, 144). — Gelbe Nadelchen. *F*: 202° (Zers.).



v. WALTHER, *J. pr.* [2] 55, 139). — *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von ms-Cyan-desoxybenzoin (Bd. X, S. 755), gelöst in 90%igem Alkohol, mit salzsaurem Phenylhydrazin, gelöst in Wasser (v. W., SCH., *J. pr.* [2] 55, 311). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 169° (v. W., SCH.).

**4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{17}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure-amid (Bd. X, S. 755) durch Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol (v. WALTHER, HIRSCHBERG, *J. pr.* [2] 67, 386). — Amorphes weißes Pulver (aus 80%igem Alkohol). F: 130°. Zersetzt sich an der Luft. Leicht löslich in organischen Solvenzien; löslich in Natronlauge, unlöslich in Säuren.

**4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäurenitril-phenylhydrazon, 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{16}N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ . Vgl. hierzu 1,3-Diphenyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid(?)  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} = \\ : \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C : NH \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot C_6H_4Cl$  (?), Syst. No. 3572.

**4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäurenitril-diphenylhydrazon, 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin-diphenylhydrazon**  $C_{27}H_{20}N_3Cl = (C_6H_5)_2N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ . *B.* Beim Erhitzen von 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin (Bd. X, S. 755) mit der berechneten Menge N,N-Diphenyl-hydrazin (v. W., H., *J. pr.* [2] 67, 383); — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95°.

**$\alpha,\gamma$ -Diphenyl-acetessigsäure-nitril-phenylhydrazon(?), Benzyl-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-keton-phenylhydrazon(?)**  $C_{22}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (?). Möglicherweise besitzt diese Verbindung die Konstitution  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} = \\ : \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown C : NH \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot C_6H_5$  (vgl. v. WALTHER, *J. pr.* [2] 55, 139). — Aus Benzyl-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-keton (Bd. X, S. 762), gelöst in Alkohol, und essigsaurem Phenylhydrazin, gelöst in Wasser (v. WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 352). — Nadeln. F: 119–120° (v. W., SCH.).

**$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-chlor-phenyl]-acetessigsäure-nitril-phenylhydrazon(?), Benzyl-[4-chlor- $\alpha$ -cyan-benzyl]-keton-phenylhydrazon(?)**  $C_{25}H_{18}N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ (?). Möglicherweise besitzt diese Verbindung die Konstitution  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} = \\ : \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown C : NH \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot C_6H_4Cl$ . — *B.* Aus  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-chlor-phenyl]-acetessigsäure-nitril (Bd. X, S. 762) und freiem Phenylhydrazin in Alkohol (v. WALTHER, HIRSCHBERG, *J. pr.* [2] 67, 391). — Weiße, sich bald gelb färbende Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 131°. Löslich in den üblichen Solvenzien.

**$\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure-methylester-phenylhydrazon**  $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure-methylester (Bd. X, S. 769) mit überschüssiger verdünnter essigsaurer Phenylhydrazinlösung (THIELE, MAYR, A. 306, 187). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (Zers.).

**Fluorenon-carbonsäure-(1)-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{13}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Fluorenon-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 773) und Phenylhydrazin in warmem Alkohol (GOLDSCHMIEDT, M. 23, 893). — Hellcitronengelbe Nadeln. Schmilzt bei 230–232° unter stürmischer Gasentwicklung. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther; löslich in Carbonaten, durch Säuren aus dieser Lösung unverändert wieder fällbar.

**Fluorenon-carbonsäure-(4)-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{13}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Fluorenon-carbonsäure-(4) (Bd. X, S. 774) und Phenylhydrazin bei 150–160° (GRAEBE, AUBIN, A. 247, 281). — Gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 205°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther; löslich in Alkalien und in Soda.

**Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure-phenylhydrazon, „Fluorenoxalsäure“-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_4 \end{smallmatrix}$ . *B.* Durch Kochen des Äthylesters (S. 357) mit 20%iger Kalilauge unter Zusatz von Alkohol bis zur Lösung (W. WISLICENUS, DENSCH, B. 35, 761). — Weiße Nadeln (aus sehr viel Benzol). F: 200–201° (Zers.). In Äther leichter löslich als in Alkohol und Eisessig. Eisenchlorid oder Kaliumdichromat färben die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv rot, dann violett.

**Äthylester**  $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_3H_7$ . *B.* Durch Umkrystallisieren des aus Fluorenyl-(9)-glyoxylsäureäthylester (Bd. X, S. 776) und Phenylhydrazin in Äther entstehenden, bei 125° schmelzenden und sich bei ca. 140° zersetzenden Additionsprodukts(?) aus Eisessig (W. WISLIZENUS, *B.* 33, 772). Neben  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255) durch Erhitzen von  $\alpha$ -Benzoyloxy-fluorenylideneessigsäureäthylester (Bd. X, S. 366) mit Phenylhydrazin auf 130° (W. W., DENSCH, *B.* 35, 764). — Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 154—155° (W. W., D.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird von Eisenchlorid rot, dann violett, durch Kaliumdichromat rot, violett und schließlich grün gefärbt (W. W.).

**Phenylhydrazon des 2.3-Diphenylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters**  $C_{26}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \text{CH}_2 - \text{---} C \cdot C_6H_5 \end{array}$ . *B.* Durch Erhitzen des 2.3-Diphenylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Bd. X, S. 784) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung in geschlossenem Rohr auf 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 59, 9). — Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 190—195°. Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in heißem Alkohol.

**3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-phenylhydrazon, Allochrysoketoncarbonsäure-phenylhydrazon**  $C_{24}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C_{17}H_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen einer Suspension von Allochrysoketoncarbonsäure (Bd. X, S. 785) in Eisessig mit überschüssigem Phenylhydrazin (STOBBE, *B.* 40, 3388). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 241°. Löslich in Eisessig mit hellgelber Farbe. Absorptionsspektrum: St.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.*

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-propionsäure, Mesoxalaldehydsäure-bis-phenylhydrazon, Glyoxalcarbonsäure-bis-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (WILL, *B.* 24, 404). — *B.* Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Dibrombrenztraubensäure (Bd. III, S. 624) (E. FISCHER, *B.* 20, 823, Anm. 1; NASTVOGEL, *A.* 248, 87). Beim Erwärmen einer verd. Lösung von Mesoxalaldehydsäure (Bd. III, S. 742) mit salzsaurem oder essigsäurem Phenylhydrazin (FENTON, RYFFEL, *Soc.* 81, 427). Durch Oxydation von Oxalessigsäure (Bd. III, S. 777) mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz und Einw. von Phenylhydrazin auf das Oxydationsprodukt (FENTON, JONES, *Soc.* 79, 98; vgl. FE., R., *Soc.* 81, 429). Aus „Oxybrenztraubensäure“ (Bd. III, S. 870) und essigsäurem Phenylhydrazin (WILL, *B.* 24, 402, 405; BERL, SMITH, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 27, 538; *C.* 1908 II, 686; vgl. SMITH, Dissertation [Zürich 1908], S. 41, 42). Beim Erhitzen des Bis-phenylhydrazinsalzes der Dioxymaleinsäure (S. 109) mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (FE., J., *Soc.* 79, 100) oder mit Wasser (FE., R., *Soc.* 81, 428). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol); orangefarbene Nadeln (aus Chloroform). F: 206—207° (NEUBERG, *Bio. Z.* 13, 318), 215° bis 216° (B., S.; S., Diss. [Zürich 1908], S. 41), 218° (FRIEDEL, A. COMBES, CH. COMBES, *Bl.* [3] 3, 771), 222—224° (FE., R.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther, Chloroform (NA.) und Benzol (FE., R.), leicht löslich in Alkohol (FE., R.) und Aceton (NA.). — Beim Stehen der mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung (WILL, *B.* 24, 3831) oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (KNORR, *B.* 21, 1205; FE., J.) entsteht 1-Phenyl-

5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} N=CH \\ \text{CO} - C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  (Syst. No. 3588). Die wäßr. Lösung der Salze färbt Wolle und Seide gelb (NA.; FE., R.). — Ammoniumsalz. Hellgelbe Nadeln. F: ca. 200° (Zers.) (WILL, *B.* 24, 403). In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (NA.). —  $NaC_{15}H_{13}O_4N_4$ . Hellgelbe Nadeln. F: 231° (Zers.) (WILL, *B.* 24, 403). —  $NaC_{15}H_{13}O_4N_4 + H_2O$  (bei 107°). Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Verliert bei 135° das Krystallwasser; schwer löslich in Wasser (NA.). — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln. F: 233° (Zers.) (WILL, *B.* 24, 403). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (NA.). —  $Ca(C_{15}H_{13}O_4N_4)_{1/2}$ . Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich von 100° an und ist bei 220° vollständig zersetzt; schwer löslich in Wasser (WILL, *B.* 24, 403).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-propionsäure-äthylester (Benzolazo-formylessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CHO$ . *B.* Neben N,N'-Diphenylformazylameisensäureäthylester  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2092) aus

Natriumformylessigester (Bd. III, S. 627) und Benzoldiazoniumchlorid in wäbr. Lösung bei 0° (MICHAEL, *B.* **38**, 2102). — Öl. — Liefert mit Phenylhydrazin  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-propionsäure-äthylester (s. u.).

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-propionsäure-äthylester, Mesoxalaldehydsäureäthylester-bis-phenylhydrazon.** Glyoxalcarbonsäureäthylester-bis-phenylhydrazon  $C_{17}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5 ) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Mesoxalaldehydsäureäthylester [erhalten aus roher Mesoxalaldehydsäure (Bd. III, S. 742) durch Behandlung mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff] und essigsaurem Phenylhydrazin (FENTON, RYFFEL, *Soc.* **81**, 430). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-propionsäure-äthylester (S. 357) in Eisessiglösung (MICHAEL, *B.* **38**, 2102). Beim Behandeln von Mesoxalaldehydsäure-bis-phenylhydrazon (S. 357) mit Äthyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung (WILL, *B.* **24**, 3833). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin), gelbe Tafeln (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 222—223° (W.), 229—231° (F., R.). Unlöslich in Wasser (W.; M.), leicht löslich in heißem Benzol (F., R.).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-propionsäure-nitril (Benzolazo-cyanacetaldehyd)**  $C_9H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CHO$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyanacetaldehyds (Bd. III, S. 628) und Benzoldiazoniumchlorid in wäbr. Lösung (CLAISEN, *B.* **36**, 3666). Neben einer Verbindung  $C_{15}H_{13}N_5$  (s. u.) beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Diisnitrosoaceton-phenylhydrazon (S. 178) in 1 Tl. heißem Alkohol mit 5 Tln. konz. Salzsäure (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 2997). — Schwefelgelbe Nadelchen oder bräunlichrote Prismen und Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 161° (Zers.) (v. P., W.), ca. 168° (C.). Löslich in heißen Lösungsmitteln außer in Wasser; löslich in Alkalien (v. P., W.). — Beim Kochen mit Jodwasserstoff entsteht quantitativ Anilin (v. P., W.). Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-propionsäure-nitril (s. u.) (v. P., W.). Liefert in alkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid eine Verbindung  $C_{15}H_{11}ON_5$  (s. bei Diazobenzol; Syst. No. 2193) (v. P., W.).

**$\beta$ -Oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono-propionsäure-nitril**  $C_9H_7ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CH : N \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen berechneter Mengen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-propionsäure-nitril (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Salzsäure (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 3001). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 240° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Bei vorsichtigem Erhitzen einer Lösung in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade entsteht Mesoxalsäure-dinitril-phenylhydrazon (S. 373). Durch Erwärmen mit 3 Tln. Alkohol und 10 Tln. konz. Salzsäure bildet sich eine Verbindung  $C_{15}H_{13}N_5$  (s. u.).

**Verbindung  $C_{15}H_{13}N_5$ .** *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl.  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono-propionsäure-nitril (s. o.) mit 3 Tln. Alkohol und 10 Tln. konz. Salzsäure (v. P., W., *B.* **21**, 3002). Entsteht auch neben  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-propionsäure-nitril (s. o.) bei der Einw. von konz. Salzsäure auf Diisnitrosoaceton-phenylhydrazon (S. 178) in heißem Alkohol (v. P., W.). — Orange gelbe Blättchen (aus Benzol). *F.*: 165°. Unlöslich in Alkalien.

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-propionsäure-nitril, Mesoxalaldehydsäurenitril-bis-phenylhydrazon, Cyanglyoxal-bis-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5 ) \cdot CN$ . *B.* Beim Versetzen einer heißen, alkoholischen Lösung von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-propionsäure-nitril (s. o.) mit Phenylhydrazin (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 3000). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 161° (Zers.); löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln (v. P., W.). — Beim Erwärmen mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat in verd. Essigsäure entsteht  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo-äthylen- $\alpha$ -carbonsäure-nitril (Syst. No. 2092) (v. P., W.; vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril**  $C_{10}H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CHO$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Tl. Diisnitrosoaceton-methylphenylhydrazon (S. 178) in 7 Tln. Aceton mit 7 Tln. konz. Salzsäure (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 3003). — Strohgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). *F.*: 113,5°. Unlöslich in Alkalien.

**$\beta$ -Phenylimino- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril**  $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Vermischen der essigsauren Lösungen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril (s. o.) und Anilin (v. P., W., *B.* **21**, 3004). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 150—151°. — Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure glatt in Anilin und  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril zerlegt.

**$\beta$ -Oximino- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril**  $C_{10}H_9ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CH : N \cdot OH$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril (s. o.) und Hydroxylamin (v. P., W., *B.* **21**, 3004). — Gelbe Nadelchen. *F.*: 178°.

**$\beta$ -Acetyloximino- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril**  $C_{12}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch kurzes Kochen von Diisnitrosoaceton-methylphenylhydrazon (S. 178) mit Essigsäureanhydrid (v. P., W., *B.* **21**, 3004). Durch Acetylieren von  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril (s. o.)

(v. P., W.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121,5°. — Wird durch Kochen mit Natronlauge in Essigsäure und  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril zerlegt.

**$\beta$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril**  $C_{16}H_{15}N_5 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -methylphenylhydrazono-propionsäure-nitril (S. 358) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (v. P., W., B. 21, 3004). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 181°.

**$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -diäthylamino- $\beta$ -[ $\beta$ -phenyl-hydrazino]-buttersäure**  $C_{14}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)[N(C_2H_5)_2] \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von alkoh. Natronlauge auf 1-Phenyl-3-diäthylamino-4,5-dioxo-3-methyl-pyrazolidin (Syst. No. 3774) (PRAGER, B. 36, 1455). — Weiße Masse (aus Chloroform + Petroläther). Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Kochen. Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure entsteht Anilin. Kann durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in 1-Phenyl-3-diäthylamino-4,5-dioxo-3-methyl-pyrazolidin zurückverwandelt werden. —  $4 C_{14}H_{21}O_3N_3 + 3 HCl + 3 AuCl_3$ . Gelbe Krystalle. In Eisessig, Aceton und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, in Äther und Wasser unlöslich. Gibt bereits bei ca. 70° Chlorwasserstoff ab.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure (Benzolazoacetessigsäure)**  $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigester (Bd. III, S. 632) in 1 Mol.-Gew. Kalilauge mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumnitrat, gibt überschüssige verdünnte Kalilauge hinzu und erwärmt gelinde (V. MEYER, B. 10, 2076; vgl. ZÜBLIN, B. 11, 1418, 1419). Man schüttelt den Äthylester (S. 360) längere Zeit mit verd. Kalilauge (Z., B. 11, 1418) oder läßt ihn in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 3 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd 24 Stdn. stehen (BÜLOW, B. 32, 200).  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure (Benzolazoacetessigsäure) entsteht ferner neben 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3643) durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf  $\alpha$ -Acetonyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 754) in alkoholisch-alkalischer Lösung bei 0° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (BISCHLER, OSER, B. 26, 1886). — Strohgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Äther). F: 161° (BÜLOW, B. 32, 204), 162° (V. M., B. 21, 2122 Anm.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Bü.). Leicht löslich in kohlensaurer Alkalien (Bü.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (V. M., B. 10, 2076). — Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-propan (S. 155) (v. RICHTER, MÜNZER, B. 17, 1928; Bl., O). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure (s. u.) (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 206; Bü.). —  $NaC_{10}H_9O_3N_2 + 2 H_2O$ . Weißgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol); Blätter (aus Wasser). F: 195°; sehr schwer löslich in absol. Alkohol, leicht in Wasser mit schwach gelblicher Farbe (Bü.). —  $KC_{10}H_9O_3N_2$ . Hellgelbe Blättchen (aus Wasser); zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr bei ca. 190° vollständig (Zü.). —  $AgC_{10}H_9O_3N_2$ . Hellgelbes Pulver; zersetzt sich beim Erhitzen (Zü.).

**$\beta$ -Oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure**  $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . Die von R. SCHIFF, VICIANI, B. 30, 1163 als Natriumsalz dieser Säure aufgefaßte Verbindung  $NaC_{10}H_{10}O_3N_3$  wurde von BÜLOW, HECKING, B. 44 [1911], 240 als das Natriumsalz  $NaC_{10}H_9O_3N_3 + H_2O$  des 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \diagup C \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CH \end{array}$  (Syst. No. 4298) erkannt.

**Verbindung**  $C_{20}H_{20}O_5N_6 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CH_3) : N]_2O$ . Die von R. SCHIFF, VICIANI, B. 30, 1163 so formulierte Verbindung  $C_{20}H_{20}O_5N_6$  wurde von BÜLOW, HECKING, B. 44 [1911], 238 als 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin  $C_{10}H_9O_3N_3$  (Syst. No. 4298) erkannt.

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure**  $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure (Benzolazoacetessigsäure, s. o.) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 206) oder besser bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden einer wäßr. Lösung ihres Natriumsalzes mit einer alkoh. Lösung der berechneten Menge Phenylhydrazin; man fällt die freie Säure mit Essigsäure oder verd. Mineralsäuren (BÜLOW, B. 32, 202). Man kocht Rubazonsäure

$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup N = C \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CH \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \cdot C = N \\ \diagup N = C \cdot CO \end{array} N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3774) mit Kalilauge bis zur Entfärbung, isoliert die entstandene (nicht näher untersuchte)  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure und läßt eine Eisessiglösung derselben in eine Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin einfließen (KNORR, A. 238, 195; vgl. Bü.; AUWERS, BOENNECKE, A. 378 [1911], 225). Bei längerem Stehen einer mit Phenylhydrazin versetzten alkoholischen Lösung von 5-Oxo-



4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot O \cdot N \end{array}$  (Syst. No. 4298) (KNORR,

REUTER, *B.* **27**, 1172). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 212° (KN.), 209° (J., KL.). Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren (KN.). Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe (KN.; vgl. BÜ.). — Färbt Seide gelb (KN.). — Geht bei längerem Erwärmen in saurer Lösung in 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) über (BÜ.; vgl. EIBNER, KNORR, *B.* **36**, 2687).

$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-methylester  $C_{11}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in verd. Essigsäure, auf 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxo-buttersäure-methylester (Bd. III, S. 743), gelöst in Wasser, in der Kälte (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **33**, 485). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 98—99°. Löslich in kalten verdünnten Alkalien. — Beim Kochen der Lösung in Essigsäure entsteht Rubazonsäure (Syst. No. 3774).

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigsäure-äthylester, Benzolazoacetessigester)  $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . Über die Möglichkeit der Existenz zweier stereoisomerer Formen vgl. KJELLIN, *B.* **30**, 1965. — *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoldiazoniumnitrat und Acetessigester (Bd. III, S. 632), gelöst in verd. Kalilauge (ZÜBLIN, *B.* **11**, 1418; vgl. V. MEYER, *B.* **10**, 2075). Aus äquimolekularen Mengen Acetessigester und Benzoldiazoniumchlorid in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat (v. RICHTER, MÜNZER, *B.* **17**, 1927) oder Natriumacetat (KJELLIN, *B.* **30**, 1966). Aus Acetessigester und dem Natriumsalz des Isodiazobenzols (Syst. No. 2193) in schwach alkalisch-wässriger Lösung (BÜLOW, *B.* **32**, 198). Aus Diacetessigester (Bd. III, S. 751) oder  $\alpha$ -Propionyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 754) in alkoh. Lösung und Benzoldiazoniumchloridlösung unter Kühlung bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 919, 922). — Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig; die Substanz schmilzt, ziemlich rasch erhitzt, hauptsächlich bei 80—84°; die wiedererstarrte Schmelze schmilzt dann zwischen 48° und 60°; beim Kochen hochschmelzender Präparate mit Alkohol wurden Produkte erhalten, die zwischen 43° und 50° schmelzen (KJE.). Flüchtig mit Wasserdampf (BÜ., *B.* **32**, 198). Leicht löslich in warmem Alkohol (v. R., MÜ.). — Beim Einleiten von Chlor in eine natriumacetathaltige Lösung von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester) bilden sich Phenylhydrazono-chloressigsäure-äthylester (S. 270) und [4-Chlor-phenylhydrazono]-chloressigsäure-äthylester (S. 428) (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* **87**, 1859). Beim Behandeln mit Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat entstehen Phenylhydrazono-bromessigsäure-äthylester (S. 270) und [4-Brom-phenylhydrazono]-bromessigsäure-äthylester (S. 444) (Bow., LA.). Beim Eintragen in gekühlte konzentrierte Salpetersäure entsteht  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester (S. 482) (BÜ., *B.* **32**, 208). Löst sich in eiskalter 1%iger Natronlauge mit intensiv gelber Farbe und wird aus der Lösung durch Kohlendioxyd unverändert gefällt (BÜ., *B.* **32**, 198; vgl. STIERLIN, *B.* **21**, 2121 Anm.; BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *B.* **25**, 3202 Anm. 3). Läßt sich durch Schütteln mit verdünnter wässriger Kalilauge (Z.; St.) oder durch Einw. von Ätznatron in wässrig-alkoholischer Lösung (BÜ., *B.* **32**, 200) zu  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure (S. 359) verseifen. Beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge tritt zunächst Zerfall in Alkohol und  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure und dann in Kohlendioxyd und  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-propan (S. 155) ein (v. R., MÜ.). Beim Kochen mit wässrig-alkoholischer Salzsäure erhält man  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure (S. 359) und 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (BÜ., *B.* **32**, 204). Beim Einleiten von Ammoniak in eine stark gekühlte alkoholische Lösung (LEUCKART, HOLTZAPFEL, *B.* **22**, 1406) oder besser beim Zufügen von wäbr. Ammoniak zur gekühlten alkoholischen Lösung des  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylesters (BÜ., *B.* **32**, 205) entsteht  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-amid (S. 363).  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester liefert in alkal. Lösung mit

Hydroxylamin 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot O \cdot N \end{array}$  (Syst.

No. 4298) (R. SCHIFF, VICIANI, *B.* **30**, 1164; vgl. BÜ., HECKING, *B.* **44** [1911], 238). Reagiert mit 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge unter Bildung von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\delta$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester (S. 369) (PRAGER, *B.* **36**, 1449). Läßt sich durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Zinkchlorid in  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -acetylphenylhydrazono-buttersäure-äthylester (S. 364) überführen (BÜ., HAI.). Beim Kochen mit Oxalsäuredihydrazid (Bd. II, S. 559) in wässrig-alkoholischer oder verdünnt-essigsaurer Lösung am Rückflußkühler entsteht das  $\omega, \omega'$ -Bis-[ $\alpha$ -phenylhydrazono-acetessigsäure-äthylester]-derivat des Oxalsäuredihydrazids (S. 362) (BÜ., *B.* **40**, 3788, 3793).  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester gibt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin in Eisessig 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-

3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (JAPP, KLINGEMANN, *A.* **247**, 205; WEDEKIND, *A.* **295**, 338), während bei längerem Stehen der Komponenten in alkoh. Lösung in der Kälte neben diesem Pyrazolinderivat  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (s. u.) gebildet wird (BÜ., *B.* **32**, 207). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in kalter alkalischer Lösung N,N'-Diphenyl-formazylameisensäureäthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (BA., WHE., *B.* **25**, 3202; *J. pr.* [2] **65**, 124, 137).

**$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{12}H_{14}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in verd. Essigsäure, auf 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\beta$ -Dioxo-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 744), gelöst in Wasser, in der Kälte (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **138**, 1222; *Bl.* [3] **33**, 485). — Hellgelbe Prismen (aus Äther + Petroläther). *F.*: 102–103°; löslich in kalten verdünnten Alkalien (B., W., *C. r.* **138**, 1222; *Bl.* [3] **33**, 485). — Beim Kochen mit Essigsäure entsteht Rubazonsäure  $C_6H_5 \cdot N < \begin{array}{c} N = C \cdot CH_3 \\ CO - CH - N = C - CO \end{array} CH_3 \cdot C = N > N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3774) (B., W., *Bl.* [3] **33**, 485).

Liefert bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-phenylhydrazin (S. 468) in alkoh. Lösung in der Hitze 1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (B., W., *C. r.* **139**, 135; W., *Bl.* [3] **33**, 491).

**$\beta$ -Imino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester ( $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -amino-crotonsäure-äthylester)**  $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(NH) \cdot CH_3$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf  $\beta$ -Imino-buttersäure-äthylester ( $\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester, Bd. III, S. 654) in alkoholisch-salzsaure Lösung in der Kälte; man zerlegt das salzsaure Salz mit Ammoniak (PRAGER, *B.* **34**, 3602). — Rhombisch geformte gelbe Tafeln (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 102–103°. Leicht löslich mit gelber Farbe in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. In verd. Säuren schon in der Kälte leicht löslich. — Wird durch Säuren oder kochendes Wasser leicht in  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazooacetessigester) (S. 360), durch alkoh. Kali in  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure übergeführt. Mit 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung entsteht 6-Oxo-5-phenylhydrazono-4-methyl-2-[4-nitro-phenyl]-[1,3-oxazindihydrid]  $CH_3 \cdot C : N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 4298).

**$\beta$ -Methylimino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester ( $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -methylamino-crotonsäure-äthylester)**  $C_{13}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(N \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf  $\beta$ -Methylimino-buttersäure-äthylester ( $\beta$ -Methylamino-crotonsäure-äthylester, Bd. IV, S. 80) in salzsaurer Lösung in der Kälte; man zerlegt das salzsaure Salz mit Ammoniak (P., *B.* **34**, 3604). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 113–114°; ziemlich schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich; leicht löslich in verd. Säuren (P., *B.* **34**, 3604). — Mit 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol entsteht  $\delta$ -Oxy- $\beta$ -methylimino- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\delta$ -[4-nitro-phenyl]- $n$ -valeriansäure-äthylester (S. 393) (P., *B.* **34**, 3605; **35**, 1862).

**$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester,  $\alpha$ -Isotonitroso-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(N : OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 744) in stark verdünnter essigsaurer Lösung, neben 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (WAHL, *Bl.* [3] **33**, 489). Durch Auflösen von  $\alpha$ -Acetyloximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (s. u.) in heißer alkoholischer Kalilauge (W.). — Weiße Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 166°. — Geht durch kurzes Erhitzen mit Essigsäure in 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin über.

**$\alpha$ -Acetyloximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester,  $\alpha$ -Acetylisonitroso-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{11}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(N : O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von 5 g Phenylhydrazin auf 10 g  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -acetyloximino-buttersäure-äthylester ( $\alpha$ -Acetylisonitroso-acetessigsäure-äthylester, Bd. III, S. 745) in verdünnter alkoholischer Lösung, neben  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) (W., *Bl.* [3] **33**, 488). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 123–124°. — Geht beim Auflösen in heißer alkoholischer Kalilauge in  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (s. o.) über.

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{16}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(N : NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man löst 5 g  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazooacetessigester) (S. 360) in 50 ccm Alkohol, fügt 2,4 g Phenylhydrazin

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlusstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1.1.1910] wird von SCHEIBER, HEROLD, *B.* **46**, 1109; *A.* **405**, 323, 341 als  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester eine Verbindung vom Schmelzpunkt 168° beschrieben.

hinzu und läßt die Mischung 34 Stdn. in der Kälte stehen, gibt sechsmal nach je 12 Stdn. je 5 cem Wasser hinzu und trennt von gleichzeitig entstandenem 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) durch Auslesen (BÜLOW, *B.* 32, 207). — Orange-gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 108—109°. — Geht bei längerem Kochen mit organischen Solvenzien, schnell beim Erhitzen mit Eisessig, 10%iger Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge in 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin über.

**$\alpha$ -Phenylhydrazono- $\beta$ -benzoylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{16}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (S. 360) und Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) in Eisessig (BÜLOW, SCHAUB, *B.* 41, 2358). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Löst sich unverändert in kalter verdünnter Ätzlauge. — Gibt beim Erwärmen mit 2%iger Natronlauge auf dem Wasserbade 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) und Benzoessäure.

**$\omega$ -[Acetessigsäure-äthylester]- $\omega'$ -[ $\alpha$ -phenylhydrazono-acetessigsäure-äthylester]-derivat des Oxalsäuredihydrazids**  $C_{26}H_{26}O_6N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. einer Benzoldiazoniumchloridlösung auf das Bis-[acetessigsäure-äthylester]-derivat des Oxalsäuredihydrazids (Bd. III, S. 657) in Gegenwart von Natriumacetat in einer zur Lösung des Reaktionsproduktes unzureichenden Menge Alkohols, neben geringen Mengen des  $\omega$ -Bis-[ $\alpha$ -phenylhydrazono-acetessigsäure-äthylester]-derivats des Oxalsäure-dihydrazids (s. u.) (BÜLOW, *B.* 40, 3788, 3792). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 155°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester; löslich in Eisessig, fällbar durch Wasser; löslich in heißer verd. Natriumacetatlösung. Wird aus der gelben Lösung in kalter verdünnter Natronlauge durch Kohlensäure gefällt. Die konzentrierte schwefelsäure Lösung ist rein gelb.

**$\omega$ - $\omega'$ -Bis-[ $\alpha$ -phenylhydrazono-acetessigsäure-äthylester]-derivat des Oxalsäuredihydrazids**  $C_{26}H_{30}O_6N_8 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO - ]_2$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, S. 360) und Oxalsäure-dihydrazid (Bd. II, S. 559) in wäßrig-alkoholischer oder essigsaurer Lösung am Rückflußkühler (BÜLOW, *B.* 40, 3788, 3793). Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumchloridlösung auf das Bis-[acetessigsäure-äthylester]-derivat des Oxalsäuredihydrazids (Bd. III, S. 657) in Gegenwart von Natriumacetat in einer zur Lösung des Reaktionsproduktes hinreichenden Menge Alkohols (B.). — Gelbe Krystalle. Schäumt, ohne scharf zu schmelzen, bei 211—212° oder 217—218° auf. Ziemlich löslich in siedendem Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther, kaum in Ligroin; unlöslich in verd. Natronlauge; konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. — Geht bei ca.  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 225° unter Alkoholabspaltung in 1,1'-Oxalyl-bis-[5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin] (F: 256—257°) (Syst. No. 3588) über. Wird durch Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung unter Abspaltung von Anilin entfärbt. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig am Rückflußkühler entstehen Oxalsäuredihydrazid und 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588).

**$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-isobutylester**  $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in verd. Essigsäure, auf 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ , $\beta$ -Dioxo-buttersäure-isobutylester (Bd. III, S. 747), gelöst in Wasser, in der Kälte (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 138, 1223; *Bl.* [3] 33, 485). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 98—99°. Löslich in kalten verdünnten Alkalien. — Beim Kochen mit Essigsäure entsteht Rubazonsäure  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup N=CH_3 \\ \diagdown CO-CH-N=C \end{matrix} \cdot CH_3 \cdot C=N \diagup N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3774).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-1-menthylester (Benzolazoacetessigsäure-1-menthylester)**  $C_{20}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_{10}H_{19}) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetessigsäure-1-menthylester (Bd. VI, S. 40) und Benzoldiazoniumsulfat bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (LAPWORTH, *Proc.* 83, 1120). — Citronengelbe Prismen (aus Petroläther) oder dreieckige Platten (aus Alkohol). F: 76—77° (L., *Chem. N.* 87, 270). Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, etwas schwerer in Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Alkalien; beim Hinzufügen von Alkalien zur alkoh. Lösung tritt Rotfärbung auf (L., *Soc.* 83, 1120, 1121). Zeigt Mutarotation:  $[\alpha]_D$  steigt in Benzollösung (0,4046 g in 25 cem) von —21,6° innerhalb 8 Tagen bis auf den konstanten Wert —52,5°, die Drehungsänderung wird durch Spuren von Basen sowie von Säuren beschleunigt (L., *Chem. N.* 87, 270; *Soc.* 83, 1121). — Bromierung in Eisessiglösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat liefert unter Abspaltung von Essigsäure Phenylhydrazono-bromessigsäure-1-menthylester

(S. 270) (L., Soc. 83, 1126). Mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig entsteht beim Erwärmen auf dem Wasserbad 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (L., Soc. 83, 1123).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-amid**  $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine stark abgekühlte, alkoholische Lösung von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, S. 360) (LEUCKART, HOLTZAPFEL, B. 22, 1406) oder besser beim Zufügen von 50 ccm wäbr. Ammoniak zur gekühlten Lösung von 2 g  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester in 30 ccm Alkohol (BÜLOW, B. 32, 205). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144,5° (L., H.), 145—145,5° (B.), 151° (CLAISEN, K. MEYER, B. 35, 583). Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol; löslich in warmer Kalilauge (L., H.). — Beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge entstehen Ammoniak, Anilin und Essigsäure (L., H.). Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf 110°  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure-amid (s. u.), beim Kochen mit Phenylhydrazin für sich oder in alkoholischer, mit etwas Eisessig angesauerter Lösung 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (B.).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-methylamid**  $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch kurzes Erwärmen einer Lösung von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, S. 360) in möglichst wenig Alkohol mit überschüssiger 33%iger Methylaminlösung (BÜLOW, B. 32, 206). — Gelbe oder grauweiße Nadeln. F: 150,5°. In organischen Solvenzien, heißer 5%iger Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. — Beim Behandeln mit der 10-fachen Menge konz. Salpetersäure entsteht  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-methylamid (S. 483).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-anilid**  $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Versetzen einer alkal. Lösung von Acetessigsäure-anilid (Bd. XII, S. 518) mit einer Benzoldiazoniumchloridlösung (KNORR, REUTER, B. 27, 1170). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien. — Beim Aufkochen mit Phenylhydrazin entsteht  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure-anilid (s. u.).

**$\beta$ -Oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-anilid**  $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 1 g  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-anilid (s. o.) mit einer Lösung von 5 g salzsaurem Hydroxylamin in 30 g 50%igem Alkohol am Rückflußkühler (K., R., B. 27, 1173). — Blättchen (aus Alkohol). F: 175° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und verd. Alkalien, unlöslich in Wasser und verd. Säuren. — Beim Erhitzen mit starker Natronlauge entsteht unter Anilinabspaltung 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C \cdot CH_3 \\ OC \cdot O \cdot N \end{array}$  (Syst. No. 4298).

**$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-anilid**, Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Iso-nitroso-acetessigsäure-anilids  $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 2-stdg. Stehen einer Lösung von 2 g  $\alpha$ -Oximino-acetessigsäure-anilid (Bd. XII, S. 525) in wenig Alkohol mit 1 g Phenylhydrazin (K., R., B. 27, 1172). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) mit 1 Mol. Krystallalkohol, die beim Trocknen auf dem Wasserbad verwitern. Schmilzt alkoholhaltig bei 181°, alkoholfrei bei 168—169°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther; unlöslich in Wasser, verd. Säuren und kalten Alkalien. — Beim Erhitzen mit starker Kalilauge auf 140—150° entsteht 2-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3899). Beim Erwärmen mit Eisessig bildet sich 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588).

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure-amid**  $C_{16}H_{17}ON_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-amid (s. o.) mit Phenylhydrazin auf 110° bis zum Beginn der Ammoniakentwicklung (BÜLOW, B. 32, 206). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 186—187°. — Oxydationsmittel färben die citronengelbe Lösung in konz. Schwefelsäure blaugrün, dann braunrot. Geht beim Kochen mit Eisessig in 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) über.

**$\alpha,\beta$ -Bis-phenylhydrazono-buttersäure-anilid**  $C_{22}H_{21}ON_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. des Phenylhydrazons des Acetessigsäureanilids (S. 344), gelöst in der 20-fachen Menge Alkohol, mit einer 10%igen wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid unter Kühlung (KNORR, REUTER, B. 27, 1171). Beim Aufkochen von 1 Tl.  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-anilid (s. o.) mit 10 Tln. Phenylhydrazin (K., R.). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 173—175°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien. — Beim Erhitzen mit Eisessig entsteht unter Anilinabspaltung 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-nitril (Benzolazo-cyanaceton)**  $C_{10}H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt eine verdünnte ätherische Lösung von 5-Methyl-isoxazol (Syst. No. 4192) mit alkoh. Natriumäthylat und behandelt das so dargestellte Natriumsalz des Acetessigsäurenitrils (Cyanacetons, Bd. III, S. 659) in wäBrig-alkoholischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid (CLAISEN, *B.* 42, 66). Durch Einw. einer Benzoldiazoniumchloridlösung auf  $\beta$ -Imino-butyronitril (Bd. III, S. 660), gelöst in Alkohol, bei Gegenwart von Natriumacetat (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 93). Aus  $\beta$ -Oximino-butyronitril (Bd. III, S. 661) und Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung (v. M.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167° (v. M.), 168—169° (C.). Leicht löslich in Alkalien (v. M.).

**$\beta$ -Imino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-nitril**  $C_{10}H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ . *B.* Die additionelle Verbindung mit  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-nitril  $C_{10}H_9ON_3 + C_{10}H_{10}N_4$  wurde einmal erhalten durch Vermischen einer alkoh. Lösung von  $\beta$ -Imino-butyronitril (Bd. III, S. 660) mit überschüssigem Natriumacetat und Benzoldiazoniumchlorid (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 93). — Verbindung mit  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-nitril (s. o.)  $C_{10}H_{10}N_4 + C_{10}H_9ON_3$ . Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 165°. Beim Digerieren mit Salzsäure entsteht  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-nitril.

**$\beta$ -Phenylimino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-nitril**  $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Phenylimino-buttersäure-nitril (Bd. XII, S. 518) und Benzoldiazoniumnitril in Pyridinlösung (E. v. MEYER, *C.* 1908 II, 591; *J. pr.* [2] 78, 500). — Grüngelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 149°. — Liefert mit Salzsäure  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-nitril (s. o.).

**$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-methylester**  $C_{11}H_{11}O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus (nicht näher beschriebenem)  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure-methylester und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (FAVREL, *C. r.* 145, 195). — Gelbe Nadeln. F: 126—127°.

**$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 663) und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (F., *C. r.* 145, 195). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93°. — Geht bei längerer Einw. einer durch Soda schwach alkalisch gemachten Benzoldiazoniumchloridlösung in N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2092) über.

**$\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-methylester**  $C_{11}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus (nicht näher beschriebenem)  $\gamma$ -Brom-acetessigsäure-methylester, dargestellt durch Einw. von Brom auf Acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 632) in Schwefelkohlenstofflösung, und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (F., *Bl.* [4] 1, 1240). — F: 104—105°.

**$\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{12}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Br$ . *B.* Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumsalzlösung auf  $\gamma$ -Brom-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 664) in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (WOLFF, FERTIG, *A.* 313, 12; FAVREL, *Bl.* [4] 1, 1239). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 78—80° (FA.), 80—81° (W., FE.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, weniger leicht in Äther, schwer in Wasser (W., FE.). — Löst sich leicht in Natronlauge, wobei 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3690) entsteht (W., FE.).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -acetylphenylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, S. 360) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Zinkchlorid (BÜLOW, HALLER, *B.* 35, 919). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin. — Die schwach gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat erst intensiv gelb, dann braun gefärbt. Durch Kalilauge wird die Acetylgruppe unter Rückbildung von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester abgespalten. Liefert durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in Alkohol Acetanilid (Bd. XII, S. 237).

**$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-[ $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid], Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Isonitroso-acetessigsäure-[ $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazids]**  $C_{17}H_{19}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von 21,7 g 1-Phenyl-4-nitroso-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5) (Nitrosoacetylpyrin, Syst. No. 3561) mit 100 ccm Alkohol und 15 g Phenylhydrazin im Wasserbade (KNORR, F. MÜLLER, *A.* 328, 67). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). Schmilzt nach vorheriger Bräunung bei 210° unter Zersetzung. Löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwerer in Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol, Wasser und Ligroin. — Die Lösungen in indifferenten Medien färben sich bei längerem Erhitzen grünlich. Zersetzt sich in Eisessiglösung schon beim Stehen in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen. Die kalt bereitete

Eisessiglösung färbt sich mit  $\alpha$ -Naphthylamin violett. Verdünnte Mineralsäuren wirken in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen bewirken sie weitgehende Zersetzung. Zerfällt beim Kochen der Lösung in überschüssiger verdünnter Natronlauge in  $\beta$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 118) und 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588). —  $\text{NaC}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_5$ . Farblose Nadeln, die in Berührung mit Wasser dissoziieren und auch durch  $\text{CO}_2$  zerlegt werden.

**$\alpha$ -Methyloximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-[ $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]**  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Natriumsalz des  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-[ $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazids] (S. 364) in methylalkoholischer Lösung (K., F. M., A. 328, 68). — Prismen. Zersetzungspunkt:  $208^\circ$ .

**$\alpha$ -Benzoyloximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-[ $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]**  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Alkali auf das Natriumsalz des  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-[ $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazids] (S. 364) (K., F. M., A. 328, 68). — Zersetzt sich bei  $179^\circ$ .

**$\beta$ -Oximino- $\gamma$ -phenylhydrazono- $n$ -valeriansäure,  $\beta$ -Isonitroso-lävulinsäure-phenylhydrazon**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Oxo- $\beta$ -oximino- $n$ -valeriansäure ( $\beta$ -Isonitroso-lävulinsäure, Bd. III, S. 748) und Phenylhydrazin (THAL, B. 25, 1720). — Nadeln. F:  $152^\circ$ .

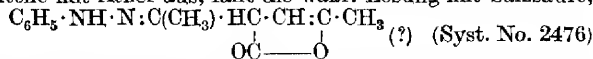
**$\beta$ , $\gamma$ -Bis-phenylhydrazono- $n$ -valeriansäure, Diacetylcarbonsäure-bis-phenylhydrazon**  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F:  $175^\circ$  (HARRIES, KIRCHER, B. 40, 1651).

**$\alpha$ -[Phenylhydrazono-methyl]-acetessigsäure-äthylester bzw.  $\alpha$ -[Phenylhydrazino-methylen]-acetessigsäure-äthylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Oxymethylenacetessigester (Bd. III, S. 749) und Phenylhydrazin in Äther unter starker Kühlung (CLAISEN, A. 295, 311). Man versetzt eine auf  $-10^\circ$  abgekühlte Lösung von 20 g  $\alpha$ -[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 878) in dem doppelten Volumen trockenem Äther langsam und unter Vermeidung einer wesentlichen Temperaturerhöhung mit 11,5 g Phenylhydrazin (CL.). — Farblose Nadelchen (aus Ligroin). F:  $87-88^\circ$ . Leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Chloroform, schwieriger in Äther, sehr schwer in Ligroin. — Geht durch Erwärmen für sich über den Schmelzpunkt oder beim Schütteln mit Salzsäure in 1-Phenyl-5-methylpyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) über.

**$\gamma$ -Oximino- $\delta$ -phenylhydrazono- $n$ -capronsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\delta$ -Oxo- $\gamma$ -oximino- $n$ -capronsäure (Bd. III, S. 751) in wäbr. Lösung beim Versetzen mit einer Lösung von Phenylhydrazin in sehr wenig Eisessig (BALDRACCO, J. pr. [2] 49, 198). — Strohgelbe Prismen (aus verd. Alkohol [2 Tle. Alkohol + 1 Tl. Wasser]). F:  $168^\circ$ .

**$\gamma$ , $\delta$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -methyl-butan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Glyoxyl-isobuttersäure-bis-phenylhydrazon**  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Glyoxyl-isobuttersäure (Bd. III, S. 753) oder dem Lacton der  $\alpha$ -[Dioxyacetyl]-isobuttersäure (Bd. III, S. 753) und Phenylhydrazin in Wasser oder Alkohol (CONRAD, KREICHGAUER, B. 30, 859). — F:  $190^\circ$ . Löslich in Äther.

**$\varepsilon$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-hexan- $\gamma$ -carbonsäure**  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Nur in Form des Silbersalzes isoliert. *B.* Man behandelt  $\alpha$ , $\beta$ -Diacetyl-propionsäure-äthylester (Bd. III, S. 754) mit essigsauerm Phenylhydrazin in alkoh. Lösung, verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit alkoh. Kali, schüttelt nach Zusatz von Wasser harzige Bestandteile mit Äther aus, fällt die wäbr. Lösung mit Salzsäure, führt das entstandene Lacton



mit Ammoniakwasser in das Ammoniumsalz der  $\varepsilon$ -Oxo- $\beta$ -phenylhydrazono-hexan- $\gamma$ -carbonsäure über und stellt aus dem Ammoniumsalz das Silbersalz dar (KORSCHUN, B. 37, 2184, 2195). —  $\text{AgC}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Schwach gelb. Verliert bei  $110^\circ$  annähernd 1  $\text{H}_2\text{O}$ .

**$\beta$ , $\varepsilon$ -Bis-phenylhydrazono-hexan- $\gamma$ -carbonsäure-äthylester,  $\alpha$ , $\beta$ -Diacetyl-propionsäure-äthylester-bis-phenylhydrazon**  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ , $\beta$ -Diacetyl-propionsäure-äthylester und überschüssigem



**Thymochinon-carbonsäure-(3)-phenylhydrazon-(1)**  $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol-carbonsäure-(3)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**Santonsäure-monophenylhydrazon**  $C_{21}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{12}H_{15}O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ <sup>1)</sup>. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. essigsaurer Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Santonsäure (Bd. X, S. 804) in der Kälte in wäbr. Lösung (FRANCESCONI, *G.* 29 II, 228). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 174°. Löslich in Äther und warmem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol.

**Santonsäure-äthylester-monophenylhydrazon**  $C_{23}H_{30}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{12}H_{15}O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ <sup>1)</sup>. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Santonsäure-äthylester (Bd. X, S. 810) mit der doppelten Menge Phenylhydrazin am Rückflußkühler auf dem Wasserbade (*F.*, *G.* 22 I, 195; *B.* 25 Ref., 465). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 115° bis 116°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in Äther und Alkohol in der Kälte, besser in der Wärme (*F.*, *G.* 22 I, 195).

**Bis-phenylhydrazinderivat der Santonsäure**  $C_{27}H_{32}O_2N_4$ <sup>1)</sup>. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Santonsäure (Bd. X, S. 804) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 120° bis 130° (*F.*, *G.* 29 II, 229). — Gelbes Pulver (aus verd. Essigsäure). *F.*: 95° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure; unlöslich in Wasser und Alkalicarbonaten.

**$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylhydrazino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-benzoylessigsäure-äthylester**  $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Benzoylglyoxylsäure-äthylester (Bd. X, S. 813) in kalter verdünnter essigsaurer oder in heißer alkoholischer Lösung (WAHL, *C. r.* 144, 569; *Bl.* [4] 1, 726). — Fast weiße Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 89–90°. Färbt sich rasch gelb und verwandelt sich schließlich in ein Gemisch von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (s. u.) und 5-Oxo-4-phenylhydrazono-1,3-diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3592). Unter dem Einfluß von siedendem Eisessig erfolgt diese Umwandlung rasch.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Benzolazo-benzoylessigsäure)**  $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man versetzt eine neutrale wäßrige Lösung von Benzoldiazoniumchlorid im Kältegemisch mit einer wäbr. Lösung von Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) in der äquivalenten Menge Natronlauge, erwärmt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kali, filtriert nach Zusatz von Wasser vom nebenbei gebildeten Phenylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon (S. 167) ab und fällt das Filtrat mit einer Mineralsäure; zur Reinigung nimmt man die ausgefallene Säure in kaltem verdünntem Ammoniak auf und fällt sie mit Schwefelsäure wieder aus (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2563).  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -phenyl-propionsäure entsteht ferner aus dem reinen Äthylester (s. u.) durch kurzes Erwärmen mit verdünnter wäßriger Kalilauge (STIERLIN, *B.* 21, 2122) oder durch Behandlung mit alkoh. Kali (BAMBERGER, *B.* 25, 3551). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure und verd. Alkohol). *F.*: 142° (St.), 141° (B. C.), 140° (WAHL, *Bl.* [4] 1, 730). Sehr leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Äther, Eisessig (B. C.) und Benzol (St.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Alkalilauge in Phenylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon und Kohlendioxyd (B. C.; St.).

**Methylester**  $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzoylessigsäure-methylester (Bd. X, S. 673) und Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (WAHL, *C. r.* 147, 74; *Bl.* [4] 3, 950). — Gelbe Prismen. *F.*: 76°.

**Äthylester**  $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Benzoylglyoxylsäure-äthylester (Bd. X, S. 813) in konz. Essigsäure in der Kälte (WAHL, *C. r.* 144, 569; *Bl.* [4] 1, 727, 798). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchloridlösung auf 1 Mol.-Gew. Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674), gelöst in verd. Kalilauge (STIERLIN, *B.* 21, 2120; vgl. BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2563; BA., *B.* 25, 3550). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Benzoylessigsäure-äthylester in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (WAHL, *Bl.* [4] 1, 730). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Benzoylacetessigester (Bd. X, S. 817) in essigsaurer Lösung in der Kälte (BÜLOW, HALLER, *B.* 35, 923). — Honiggelbe

<sup>1)</sup> Zur Frage der Konstitution dieser Verbindung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2368; 1930, 1110; CLEMO, HAWORTH, *Soc.* 1930, 2579, und RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta* 13, 1117 über die Konstitution des Santonins.



Prismen (aus Alkohol oder Ligroin); auch dichroitische Tafeln oder braune oktaederähnliche Krystalle (Bü., H.). F: 65° (St.; BA.), 67—68° (W., C. r. 144, 570; Bl. [4] 1, 730); die Tafeln und oktaedrischen Krystalle schmelzen unscharf zwischen 65° und 67° (Bü., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (St.). Löslich in verd. Alkalien; zeigt die Bülow'sche Reaktion nicht; gibt keine Eisenchloridreaktion (Bü., H.). — Wird durch verd. Kalilauge leicht verseift; erwärmt man aber längere Zeit, so entsteht Phenylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon (S. 167) (St.). Gibt beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung das Amid (s. u.) (Bü., H.). Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -acetylphenylhydrazono- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (s. u.) (Bü., H.). Mit Benzamidin (Bd. IX, S. 281) erhält man in wäbrig-alkoholischer Lösung 6-Oxo-5-phenylhydrazono-2,4-diphenyl-pyrimidindihydrid

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) : N \\ CO \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3599) (Bü., H.). Mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig entsteht 5-Oxo-4-phenylhydrazono-1,3-diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3592) (St.; WAHL, C. r. 144, 570; Bl. [4] 1, 730).

**Amid**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung des Äthylesters (S. 367) unter Kühlung (Bülow, Hailer, B. 35, 924). — Gelbe Blättchen oder Nadelchen (aus Alkohol). F: 163—165°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln und in verdünnten Alkalien und etwas in Salzsäure; löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, die durch Kaliumdichromat undurchsichtig braun wird.

**Nitril (Benzolazo-cyanacetophenon)**  $C_{15}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Versetzen einer mit Natron neutralisierten alkoholischen Lösung von Benzoylessigsäure-nitril (Bd. X, S. 680) mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (Hailer, C. r. 108, 1116). Beim Versetzen einer überschüssiges Natriumacetat enthaltenden alkoholischen Lösung von  $\beta$ -Imino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril („Benzoacetodinitril“, Bd. X, S. 681) mit Benzoldiazoniumchlorid (v. MEYER, J. pr. [2] 52, 107). Durch Erhitzen von 4-Benzolazo-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 4393) mit 50%iger Kalilauge (Bülow, B. 37, 2206). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135,7° (korr.) (H.), 135—136° (Bü.), 135° (v. M.). Löslich in Alkalien (v. M.; Bü.).

**$\beta$ -Oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -[2-nitro-phenyl]-propionsäure(?)**  $C_{15}H_{12}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(?)$ . B. Man läßt in ein siedendes Gemisch von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 684), gelöst in Wasser, 1 Mol.-Gew. Natronlauge und 1½ Mol.-Gew. Natriumnitrit Essigsäure entropfen und kocht die vom 2-Nitro-benzonitril getrennte Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin (REISSERT, B. 30, 1040; vgl. B. 41, 3811). — Tiefgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 157° (R., B. 30, 1041).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -[3-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester**  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus  $\alpha$ -[3-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 819) und Benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung (Bülow, Hailer, B. 35, 933). — Gelbbraune Spieße (aus Alkohol). F: 134—135°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Zeigt die Bülow'sche Reaktion nicht.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester**  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus  $\alpha$ -[4-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 819) und Benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung (B., Hal., B. 35, 932). Aus dem Benzoldiazoäther der Enolform des 4-Nitro-dibenzoylessigsäure-äthylesters  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O \cdot C(C_6H_5) : C(CO \cdot C_6H_5 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O \cdot C(C_6H_5 \cdot NO_2) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2193) (vgl. DIMROTH, HARTMANN, B. 41, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, B. 50 [1917], 1534) durch Einw. von verd. Ammoniak (B., Hal., B. 35, 938). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 126—127° (Zers.) (B., Hal.). Löslich in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in wäßr. Alkalien; löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (B., Hal.).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -acetylphenylhydrazono- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester**  $C_{16}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (Benzolazo-benzoylessigester, S. 367) und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Bülow, Hailer, B. 35, 925). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Unlöslich in Wasser, sonst ziemlich leicht löslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in alkoh. Lösung wird Acetanilid gebildet.

**$\beta$ -Chinonyl-acrylsäure-mono-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH : CH \cdot CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 5-Benzolazo-2-oxy-zimtsäure und 6-Benzolazo-3-oxy-zimtsäure  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH : CH \cdot CO_2H) : OH$ , Syst. No. 2143.

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -o-tolyl-propionsäure-nitril ( $\omega$ -Benzolazo-2-methyl- $\omega$ -cyan-acetophenon)  $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Oxo- $\beta$ -o-tolyl-propionsäure-nitril (2-Methyl- $\omega$ -cyan-acetophenon, Bd. X, S. 703), gelöst in Alkohol unter Zusatz von Ätznatron, und Benzoldiazoniumchlorid (HALLER, *C. r.* 108, 1117). — Gelbe Krystalle. F: 124,7° (korr.).

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure-nitril ( $\omega$ -Benzolazo-4-methyl- $\omega$ -cyan-acetophenon)  $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Imino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure-nitril („p-Toluacetodinitril“, Bd. X, S. 704) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 113). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°.

$\alpha,\delta$ -Bis-phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-pentan- $\beta$ -carbonsäure-äthylester, Acetonylbenzoylessigsäureäthylester-bis-phenylhydrazon  $C_{26}H_{23}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CH_3$ . B. Aus Acetonylbenzoylessigester (Bd. X, S. 819) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (BORSCHKE, FELS, *B.* 39, 1929). — Farblose Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 139—140° (Zers.).

$\delta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-pentan- $\gamma$ -carbonsäure-äthylester  $C_{20}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenacyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 820) und Phenylhydrazin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (BORSCHKE, SPANNAGEL, *A.* 331, 300, 309). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol). F: 152°. Färbt sich bald gelb und verschmiert. — Liefert beim Erhitzen (auf 160—170°) sowie beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder auch bei längerem Erhitzen in alkoh. Lösung den Methyl-diphenyl-pyridazindihydrid-carbonsäure-äthylester  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N(C_6H_5) \\ \searrow C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \cdot N \searrow C \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3647).

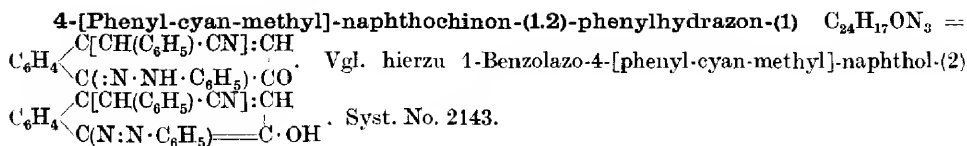
$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\delta$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester  $C_{19}H_{17}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, S. 360) und 4-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von Natriumhydroxyd in alkoh. Lösung; man zerlegt das sich aussehende Natriumsalz mit Essigsäure (PRAGER, *B.* 36, 1450). — Gelbliches Pulver. Färbt sich oberhalb 100° dunkler und schäumt bei 155° auf. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sonst schwer löslich. Die alkoh. Lösung ist nur schwach gelb gefärbt. Löslich in konz. Schwefelsäure mit starker grüngelber Farbe. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht  $\gamma$ -Oxo- $\delta$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\alpha$ -butylen (S. 171). —  $NaC_{19}H_{16}O_5N_3$ . Orange-farbenes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

4-Phenylhydrazon des 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylesters, Phenylidihydroresorcylessigsäureäthylester-mono-phenylhydrazon  $C_{21}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} \nearrow CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ \searrow CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 826), gelöst in wenig Eisessig und Phenylhydrazin (KNOEVENAGEL, *B.* 27, 2343; vgl. MICHAEL, *B.* 27, 2127; M. FREER, *J. pr.* [2] 43, 391). — Hellgelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 130° (K.; VORLÄNDER, *A.* 294, 281). Löslich in Säuren und Alkalien (K.).

Naphthochinon-carbonsäure-mono-phenylhydrazon  $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_7(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 4-Benzolazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) und 4-Benzolazo-3-oxy-naphthoesäure-(2)  $C_6H_5 \cdot N : N : C_{10}H_7(CO_2H) : OH$ , Syst. No. 2143.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chinonyl-propionsäure-mono-phenylhydrazon  $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4[CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H] : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Benzolazo-oxy-phenylhydrazimtsäure  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_4[CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H] : OH$ , Syst. No. 2143.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[o-chinonyl-(4)]-acrylsäure-mono-phenylhydrazon  $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3[CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H] : O$ . Vgl. hierzu 3-Benzolazo-4-oxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H_3[CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H] : OH$ , Syst. No. 2143.



*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbon-säuren mit 5 Sauerstoffatomen.*

**Mesoxalsäure-phenylhydrazon (Benzolazomalonsäure)**  $C_9H_5O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäure (Bd. III, S. 766) in wäßriger oder schwach saurer Lösung und salzsaurem Phenylhydrazin (ELBERS, *A.* **227**, 355; vgl. E. FISCHER, *B.* **17**, 578). Durch Zusatz einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer alkoh. Lösung von Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) in Gegenwart von Natriumacetat bei einer unterhalb 0° liegenden Temperatur und darauffolgendes Verseifen des hierbei entstandenen Diäthylesters (S. 371) mit Natronlauge (R. MEYER, *B.* **24**, 1242). Durch Vermischen von Mesoxalsäuredimethylester (Oxomalonsäure-dimethylester, Bd. III, S. 768) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung und darauffolgendes längeres Erhitzen des hierbei entstandenen Dimethylesters (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (SCHMITT, *A. ch.* [8] **12**, 410, 411). Neben Glyoxylsäure-phenylhydrazon (S. 335), bei mehrstündigem Erwärmen der  $\beta$ -Form des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (S. 372) mit Sodalösung (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2276). Das Monophenylhydrazinsalz entsteht beim Kochen von uroxansäurem Kalium (Bd. III, S. 767) mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung oder beim Umkrystallisieren des Phenylhydrazinsalzes der Uroxansäure (S. 110) aus heißem Wasser; man zerlegt das Salz in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Salzsäure (BEHREND, SCHULTZ, *A.* **365**, 29). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). *F.* 163—164° (Zers.) (E. F.), 165—167° (Zers.) (B., SCHU.); der Zersetzungspunkt ist stark abhängig von der Art des Erhitzens (B., SCHU.); schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 174° (CLEMM, *B.* **31**, 1451 Anm.). Unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Chloroform, löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton in der Wärme, sehr leicht löslich in kaltem Äther (E.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird Anilin abgespalten (E.). —  $Ag_2C_9H_5O_4N_2$ . Hellgelber Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen (R. M.). — Phenylhydrazinsalz  $C_6H_5N_2 + C_9H_5O_4N_2$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). Die lufttrockene Substanz enthält  $\frac{1}{2} H_2O$ , das im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht (B., SCHU.). Färbt sich bei 140—150° dunkler, schmilzt über 150°. Wird bei ca. 160° wieder fest und schmilzt dann wieder bei 180—185° zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit (B., SCHU.). Die wäßr. Lösung reduziert FEHLINGSche Lösung in der Kälte (B., SCHU.).

**Mesoxalsäure - monomethylester - phenylhydrazon**  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch kurzes Erhitzen des Mesoxalsäure-dimethylester-phenylhydrazons (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (SCHMITT, *A. ch.* [8] **12**, 411; BÜLOW, GANGHOFER, *B.* **37**, 4171). Durch mehrstündige Einw. von 1 Mol.-Gew. Alkali auf eine wäßrig-methylalkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Mesoxalsäure-dimethylester-phenylhydrazon bei Zimmertemperatur (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2274). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.* 125° (v. PECHMANN, *B.* **28**, 858), 125—126° (SCH.; B., G.).

**Mesoxalsäure-dimethylester-phenylhydrazon (Benzolazomalonsäure-dimethylester)**  $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Eintragen von Mesoxalsäure-monomethylester-phenylhydrazon (s. o.) in eine äther. Lösung von Diazomethan (Syst. No. 3461) (v. PECHMANN, *B.* **28**, 858). Beim 1-tägigen Stehen von 5 g Mesoxalsäuredimethylester (Oxomalonsäure-dimethylester, Bd. III, S. 768) mit 3 g Phenylhydrazin in 40 ccm 1%iger Essigsäure (SCHMITT, *O. r.* **140**, 1400; *A. ch.* [8] **12**, 410). Aus Malonsäuredimethylester (Bd. II, S. 572) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* **37**, 4170; HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2273). — Gelbe Prismen (aus Äther). *F.* 61—62° (v. P.). 62° (SCH.; B., G.). Leicht löslich in Alkohol. Eisessig, schwer in siedendem Wasser und Äther (B., G.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat violett gefärbt (v. P.; B., G.). — Wird von Natronlauge zu Mesoxalsäure-monomethylester-phenylhydrazon (s. o.) und zu Mesoxalsäure-phenylhydrazon (s. o.) verseift (B., G.; SCH.; vgl. H., TH.). Gibt beim Kochen mit 20%igem Ammoniak das Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-diamids (S. 371), beim Kochen mit 33%iger Methylaminlösung das Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-bis-methylamids (S. 371) (B., G.).

**Mesoxalsäure - monoäthylester - phenylhydrazon**  $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Mesoxalsäure-phenylhydrazons (s. o.) und Äthyljodid in absol. Alkohol (R. MEYER, *B.* **24**, 1244). Aus Mesoxalsäure-diäthylester-phenylhydrazon (S. 371) durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Alkali (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2272). Aus Mesoxalsäure-dimethylester-phenylhydrazon (s. o.) in äthylalkoholischer Lösung durch

Einw. von 1 Mol.-Gew. Natron (H., TH., B. 38, 2274). Man versetzt 5 g 4-Oxy-isoxazol-dicarbon-säure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 4329) mit einem Gemisch aus 5 g Salpetersäure (D: 1,40) und 15 g rauchender Salpetersäure (D: 1,52), kühlt, verdünnt mit wenig Wasser und versetzt die mit 33 g krystallisierte Soda fast neutralisierte Lösung zur Zerstörung von salpetriger Säure mit 5 g Harnstoff und fügt dann etwas Natriumacetat und 3 g Phenylhydrazin, gelöst in verd. Essigsäure, hinzu (v. PEGHMANN, B. 24, 866). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (v. P., B. 24, 866), 114° (R. M.; H., TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin (v. P., B. 24, 866). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Glyoxylsäureäthylester-acetylphenylhydrazon (S. 337) (v. P., B. 25, 3183). Liefert in verdünnter eiskalter alkalischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Benzoldiazoniumchloridlösung (Syst. No. 2193) N.N'-Diphenyl-formazylameisensäureäthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (v. P., B. 25, 3183).

**Mesoxalsäure-diäthylester-phenylhydrazon (Benzolazomalonsäure-diäthylester)**  $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) und Benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (HANTZSCH, THOMPSON, B. 38, 2272; vgl. R. MEYER, B. 24, 1242). — Öl. Bildet mit Alkoholaten rote Salze, die von Wasser gespalten werden (H., T.). Wird durch 1 Mol.-Gew. Alkali zu Mesoxalsäure-monoäthylester-phenylhydrazon verseift (H., T.).

**Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-mono-methylamids**  $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ <sup>1)</sup>. B. Man führt Allokaffursäure (Syst. No. 3703) durch kurzes Erwärmen ihrer wäßrigen, mit der 4-fachen Menge Bariumhydroxyd versetzten Lösung auf 40° in Mesoxalsäure-mono-methylamid  $HO_2C \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$  über und behandelt dieses mit salzsaurem Phenylhydrazin (TORREY, B. 31, 2161). — Gelbliche Nadelchen. Schmilzt gegen 158° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird von etwas Ferrichlorid rotviolett gefärbt. Beim Erwärmen mit 30%iger Natronlauge entsteht unter Abspaltung von Kohlendioxyd das Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-methylamids (S. 336).

**Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-diamids**  $C_9H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Bei 1/2-stdg. Erwärmen einer alkoh. Lösung von Dibrommalonsäure-diamid (Bd. II, S. 595) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (RUHEMANN, ORTON, Soc. 67, 1004). Beim Kochen des Mesoxalsäure-dimethylester-phenylhydrazons (S. 370) mit 20%igem Ammoniak (BÜLOW, GANGHOFER, B. 37, 4171). — Hellgelbe Nadelchen (aus Eisessig). F: 231° bis 232° (B., G.), 232–233° (R., O.). Schwer löslich in siedendem Wasser, Äther (B., G.), kaltem Alkohol (R., O.). Schwer löslich in kalter verdünnter Natronlauge, kaltem Ammoniak und Sodalösung (B., G.).

**Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-bis-methylamids**  $C_{11}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von Mesoxalsäure-dimethylester-phenylhydrazon (S. 370) in Alkohol mit 33%iger Methylaminlösung (BÜLOW, GANGHOFER, B. 37, 4172). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117–118°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer in siedendem Wasser und Äther.

**Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-dianilids**  $C_{21}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . B. Durch Versetzen einer lauwarmen Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthoxy-tartron-säure-dianilid (Bd. XII, S. 529) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und Erhitzen des gebildeten Niederschlags auf 115° (NER, A. 270, 290). Durch Versetzen einer Lösung von Mesoxalsäure-dianilid in Benzol mit Phenylhydrazin und Erhitzen des entstandenen Niederschlags auf 100° (N.). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 163°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Eisessig, Aceton und Benzol.

**Mesoxalsäure-mononitril-phenylhydrazon (Benzolazo-cyanessigsäure)**  $C_6H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung von Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon (s. u.) mit alkoholisch-wäßrigem Alkali (BERTINI, G. 31 I, 579). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 157° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr wenig in Benzol. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

**Mesoxalsäure-methylester-nitril-phenylhydrazon (Benzolazo-cyanessigsäure-methylester)**  $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Cyanessigsäure-methylester (Bd. II, S. 584), Natriumäthylat und Benzoldiazoniumchlorid (HALLER, C. r. 106, 1172). — F: 86,5°. Löslich in heißem Alkohol, Benzol, Äther und den Alkalien.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon (Benzolazo-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, B. 38, 2266).

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. J. 1910] erschienenen Arbeiten von BILTZ, B. 43, 1603; GATEWOOD, Am. Soc. 45, 3056, 3062.

Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Beim Hinzufügen einer wäßr. Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer alkoh. Lösung von Natriumcyanessigsäureäthylester (HALER, *C. r.* **106**, 1174), neben der  $\beta$ -Form (HALER, BRANCOVICI, *C. r.* **116**, 715; KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 330). Man versetzt eine alkoh. Lösung von Cyanessigsäureäthylester mit Natriumacetat und fügt darauf unter Kühlung allmählich Benzoldiazoniumchloridlösung hinzu; man stopft dann die überschüssige Säure mit Sodalösung ab, löst den hierbei entstandenen Niederschlag, Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, in verd. Natronlauge und fällt mit überschüssiger verdünnter Salzsäure oder Essigsäure (WEISSBACH, *J. pr.* [2] **67**, 396; vgl. KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 323; HANTZSCH, THOMPSON). Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form entstehen auch nebeneinander aus  $\alpha$ -Cyan-acetessigester (Bd. III, S. 796) durch Kuppelung mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (FAVREL, *C. r.* **131**, 190; *Bl.* [3] **27**, 201). — Gelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 124,9° (HAL.), 125° (W.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol und Äther (HAL.). Löst sich in Natronlauge (HAL.). Die  $\alpha$ -Form ist stärker sauer als die  $\beta$ -Form (HAN., TH.). — Geht beim Erhitzen auf 130°, beim Kochen der mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzten alkoh. Lösung oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 80° in die  $\beta$ -Form über (K.). Wird aus alkal. Lösung durch starke Säuren unverändert gefällt, beim Einleiten von Kohlendioxyd aber zur  $\beta$ -Form isomerisiert (HAN., TH.; vgl. K.; W.). Mit Ammoniak entsteht ein öliges, unbeständiges Salz, bei dessen Zerlegung mit Säuren sich ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form bildet (HAN., TH.). Läßt man die mit Ammoniak erst in der Wärme, dann in der Kälte gesättigte alkoholische Lösung 14 Tage im verschlossenen Gefäß stehen und verdampft dann die Lösung bei etwa 80°, so erhält man das Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-amid-nitrils (S. 373) (K.). Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. ca. 60%iger wäßr. Kalilauge entsteht das Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-amids (S. 336) (K.). Bleibt bei kurzer Behandlung mit alkoh. Natronlauge unverändert, erst bei etwa 1-stdg. Erwärmen bildet sich Mesoxalsäure-mononitril-phenylhydrazon (S. 371) neben Glyoxylsäurenitril-phenylhydrazon (S. 337) (BERTINI, *G.* **31** I, 579, 581). Liefert bei mehrstündigem Erwärmen mit Sodalösung auf 60° Glyoxylsäure-phenylhydrazon (S. 335) (HAN., TH.). Gibt in alkal. Lösung bei Behandlung mit Hydroxylamin die Verbindung  $C_{11}H_{13}O_3N_3$  (S. 373) und eine in Alkohol fast unlösliche hellgelbe Substanz, welche sich, ohne zu schmelzen, bei 165° unter Aufblähen zersetzt und beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung  $C_{11}H_{10}O_3N_4$  (S. 373) liefert (B., *G.* **31** I, 584). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Benzollösung entsteht bei 5° die Verbindung  $C_{11}H_{11}O_2N_3 + N_2O_3$  (s. u.), bei Zimmertemperatur die Verbindung  $C_{11}H_{12}O_4N_4$  (S. 373) (K.). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 90–100° entsteht das Mesoxalsäure-äthylester-nitril-acetylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 158° (S. 373) (W.; vgl. HAN., TH., *B.* **38**, 2271).

Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Aus der  $\alpha$ -Form durch Erhitzen auf 130°, durch Kochen mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure, sowie durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 80° (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 327). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung der  $\alpha$ -Form in Alkalilauge (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2268, 2274); wird daher erhalten, wenn man das aus Cyanessigsäureäthylester und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat erhaltliche Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form (s. o. bei der  $\alpha$ -Form) in verd. Natronlauge löst und in die alkal. Lösung Kohlendioxyd leitet (WEISSBACH, *J. pr.* [2] **67**, 396; vgl. K.). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 85° (FAVREL, *C. r.* **131**, 190), 85–86° (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2269). Bildet ein öliges Ammoniumsalz, das bei der Zersetzung mit Säuren ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form liefert (HAN., TH.). Läßt man die mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung 14 Tage im verschlossenen Gefäß stehen und verdampft die Lösung bei etwa 80°, so erhält man das Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-amid-nitrils (S. 373) (K.). Löst sich in Sodalösung und geht in dieser Lösung langsam in die  $\alpha$ -Form über; diese Umlagerung vollzieht sich fast momentan in Ätzalkalilösungen; aus der Lösung in Natronlauge wird durch starke Säuren nur die  $\alpha$ -Form gefällt (HAN., TH.). Beim Erwärmen mit Sodalösung auf 60° entstehen Glyoxylsäure-phenylhydrazon (S. 335) und Mesoxalsäure-phenylhydrazon (S. 370) (HAN., TH.). Gibt mit nitrosen Gasen (K.), sowie mit Hydroxylamin (BERTINI, *G.* **31** I, 584) dieselben Produkte wie die  $\alpha$ -Form. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 90–100° entsteht das Mesoxalsäure-äthylester-nitril-acetylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 158° (W.; vgl. HA.).

Kaliumsalz  $KC_{11}H_{10}O_2N_3 + 2H_2O$ . Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (K.).

Verbindung  $C_{11}H_{11}O_3N_3 (= C_{11}H_{11}O_2N_3 + N_2O_3?)$ . *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus  $As_2O_3$  und Salpetersäure) in eine auf 5° abgekühlte Lösung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon in 10 Th. Benzol (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 338). — Blättchen. Explodiert bei 70°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Verbindung  $C_{11}H_{12}O_4N_4$  [vielleicht  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ ]. *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einleiten von nitrosen Gasen (aus  $As_2O_3$  und Salpetersäure) in eine Lösung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon in Benzol bei Zimmertemperatur (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 339). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 178°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht in Benzol. —  $AgC_{11}H_{11}O_3N_4$ . Niederschlag.

Verbindung  $C_{11}H_{13}O_3N_3$ . *B.* In geringer Menge bei der Einw. von wäbr. Hydroxylaminhydrochlorid auf eine Lösung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon (S. 372) in  $\frac{8}{10}$ -iger Natronlauge (BERTINI, *G.* **31** I, 584). — Gelbbraune Krystalle (aus Wasser). *F.*: 162°. Leicht löslich in Alkohol.

Verbindung  $C_{11}H_{10}O_3N_4$ . *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon entsteht neben der Verbindung  $C_{11}H_{13}O_3N_3$  (s. o.) ein bei 165° sich zersetzendes Produkt; dieses gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung  $C_{11}H_{10}O_3N_4$  (BERTINI, *G.* **31** I, 585). — Blättchen (aus einem Gemisch von Äthyl- und Amylalkohol). *F.*: 182° (Zers.).

Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-amid-nitrils  $C_6H_5ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei 14-tägigem Stehen einer erst in der Wärme, dann in der Kälte mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon (S. 372) (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 328). Aus Mesoxalsäure-dinitril-phenylhydrazon beim Kochen mit alkoh. Kali oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 3001). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 245°; leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Wird von konz. Salzsäure bei 150° nicht verändert (K.).

Mesoxalsäure-dinitril-phenylhydrazon  $C_9H_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN)_2$ . *B.* Man erwärmt eine Lösung von 1 Tl.  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono-propionsäure-nitril (S. 358) in Phosphoroxychlorid mit 7 Tln. Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 3001). Aus Malonitril (Bd. II, S. 589) und Benzoldiazoniumsalz in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2273) oder in wäbrig-alkalischer Lösung (SCHMIDTMANN, *B.* **29**, 1174). — Prismen (aus Benzol) mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol. Zersetzungspunkt: 146–147° (H., TH.). Leicht löslich in Alkohol, siedendem Benzol, Äther, Eisessig und Aceton, schwer in Wasser und Petroläther (SCH.). Fast unlöslich in Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure (SCH.). Löslich in verd. Alkalien (SCH.; H., TH.) und Sodaaesung (SCH.). — Beim Kochen mit alkoh. Kali oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht das Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-amid-nitrils (s. o.) (v. P., W.).

$\omega\omega'$ -Bis-[ $\alpha$ -phenylhydrazono-acetessigsäure-äthylester]-Derivat des Phenylhydrazonomalonensäure-dihydrazids  $C_{33}H_{36}O_6N_{10} = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . *B.* Aus dem Bis-[acetessigsäureäthylester]-Derivat des Malonsäuredihydrazids (Bd. III, S. 658) und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in wäbrig-alkoholischer Lösung (Bülow, *B.* **41**, 645). — *F.*: 222,5°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich in siedendem Eisessig.

Mesoxalsäure-mononitril-äthylphenylhydrazon  $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 332). — *F.*: 147°.

Mesoxalsäure-äthylester-nitril-äthylphenylhydrazon  $C_{13}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (S. 372) mit Äthylbromid und etwas Alkohol auf 100° (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 331). — Rhomboeder (aus Alkohol). *F.*: 72°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit wäbr. Kali entsteht Glyoxylsäure-äthylphenylhydrazon (S. 337).

Mesoxalsäure-amid-nitril-äthylphenylhydrazon  $C_{11}H_{12}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-äthylphenylhydrazons (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 333). *F.*: 155°.

Mesoxalsäure-mononitril-acetylphenylhydrazon  $C_{11}H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim kurzen Kochen der beiden stereoisomeren Formen des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-acetylphenylhydrazons (s. u.) mit der berechneten Menge Natronlauge (WEISSBACH, *J. pr.* [2] **67**, 404). — Nadeln (aus Aceton). *F.*: 210°. —  $Pb(C_{11}H_8O_3N_3)_2$ . Weiß. — Silbersalz. Gelb.

Mesoxalsäure-äthylester-nitril-acetylphenylhydrazon  $C_{13}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2268).

Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon (S. 372) mit Acetylchlorid im Bombenrohr auf 90–100° (WEISSBACH, *J. pr.* [2] **67**, 402; vgl. W., *J. pr.* [2] **57**, 207). — Weiße, undurchsichtige Nadeln (aus Aceton). *F.*: 158° (W.). Lagert sich in Acetonlösung allmählich in die

$\beta$ -Form um (W., *J. pr.* [2] **67**, 403). — Wird durch Natronlauge zu Mesoxalsäure-mononitril-acetylphenylhydrazon (S. 373) verseift (W., *J. pr.* [2] **67**, 404).

Höher schmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Aus der  $\alpha$ -Form durch Umlagerung in acetonischer Lösung (W., *J. pr.* [2] **67**, 403). — Durchsichtige harte Tafeln. F: 166°. Leichter löslich in Aceton als die  $\alpha$ -Form. Läßt sich durch Umkrystallisieren nicht in die  $\alpha$ -Form überführen. — Gibt beim Verseifen mit Natronlauge Mesoxalsäure-mononitril-acetylphenylhydrazon (S. 373).

**Mesoxalsäure-amid-nitril-acetylphenylhydrazon**  $C_{11}H_{10}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot CH_3 \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus der  $\alpha$ -Form oder der  $\beta$ -Form des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (S. 372) durch Einw. von alkoh. Ammoniak (WEISSBACH, *J. pr.* [2] **67**, 406). — Goldgelbe Krystallblättchen F: 224°.

**Mesoxalsäure - dinitril - acetylphenylhydrazon**  $C_{11}H_8ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CN)_2$ . *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Mesoxalsäure-dinitril-phenylhydrazon (S. 373) neben Zersetzungsprodukten (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2274). — Platten. F: 168—169°.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-benzoylphenylhydrazon**  $C_{18}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen der Kaliumverbindung des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (S. 372), verteilt in Benzol, mit Benzoylchlorid (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 331). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Alkoholisches Kali verseift zu der Kaliumverbindung des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-carbäthoxyphenylhydrazon**  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen der Kaliumverbindung des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (S. 372) mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) und wenig Benzol auf 100° (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 332). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 107°. Alkoholisches Ammoniak erzeugt das Phenylhydrazon des Mesoxalsäure-amid-nitrils (S. 373). Alkoholisches Kali verseift zu der Kaliumverbindung des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (S. 372).

**Monobenzoylderivat des Oximino-phenylhydrazino-brenztraubensäure-oxims** bzw. des Hydroxylamino-phenylhydrazono-brenztraubensäure-oxims  $C_{16}H_{14}O_5N_4$   

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \quad \quad \quad \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} - \text{O} - \text{NH} \end{array}$$
 , Syst.  
 No. 4299.

$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester (?)  $C_{14}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). *B.* Aus Phenylhydrazin, gelöst in Äther, und 1 Mol.-Gew. Oxalessigsäurediäthylester (Bd. III, S. 782) bei 0° (WISLIGENUS, SCHEIDT, *B.* **24**, 3006; vgl. W., BECKH, *B.* **28**, 788). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 105—106°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. Wird durch kalte verdünnte Natronlauge zerlegt. Geht beim Aufbewahren allmählich, beim Erwärmen mit Wasser sofort in Oxalessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon (S. 375) über.

**Oxalessigsäure-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Oxalessigsäure (Bd. III, S. 777) und essigsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 80; FITZG, SCHWÄRTZLIN, *A.* **331**, 102). — Farblose Prismen (aus trockenem Äther). Färbt sich beim langsamen Erhitzen gelb und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 95—100° (FE., *J.*, *Soc.* **77**, 80) unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung von Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) (FE., *J.*, *Soc.* **79**, 91). Elektrische Leitfähigkeit: JONES, RICHARDSON, *Soc.* **81**, 1158. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in Kohlendioxyd und Brenztraubensäure-phenylhydrazon (FE., *J.*, *Soc.* **79**, 91), beim Erwärmen mit starken Säuren in Wasser und 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696) (FE., *J.*, *Soc.* **77**, 81; **79**, 91); in Gegenwart von schwachen Säuren oder sehr verdünnten starken Säuren verlaufen beide Zerfallreaktionen nebeneinander (FE., *J.*, *Soc.* **79**, 92). Mechanismus der Zerfallsreaktionen: JONES, RICHARDSON, *Soc.* **81**, 1140. Vergleichung der Affinitätswerte von Säuren durch Zersetzung von Oxalessigsäure-phenylhydrazon: FE., *J.*, *Soc.* **79**, 92; *Chem. N.* **83**, 93.

**Oxalessigsäure-dimethylester-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von 3 g Acetyldicarbonsäure-dimethylester (Bd. II, S. 803) in 12 g Äther mit 2,3 g Phenylhydrazin (BUCHNER, *B.* **22**, 2930). Beim Stehen äquimolekularer Mengen Oxalessigsäure-dimethylester (Bd. III, S. 780) und Phenylhydrazin in Äther (WISLIGENUS, GROSSMANN, *A.* **277**, 377). Aus 1 Mol.-Gew. Oxalessigsäure-dimethylester in methyalkoholischer Lösung und 1 Mol.-Gew. essigsaurem Phenylhydrazin (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 81). — Farblose Blättchen

(aus warmem Methylalkohol durch Wasser). F: 118° (B.), 116—118° (W., G.). Sehr leicht löslich in siedendem Methylalkohol (B.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 3696) (W., G.). Beim Kochen mit Natronlauge oder verd. Säuren entsteht 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (B.).

**Oxalessigsäure - monoäthylester - phenylhydrazon**  $C_{10}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Oxalessigsäure-monoäthylester (Bd. III, S. 780) in Wasser und salzsaurem Phenylhydrazin (WISLICEŃ, *A.* **246**, 325). — Farblose Nadeln (aus 90°/igem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und in Alkalien. — Zerfällt beim Erhitzen in Alkohol und 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3).

**Oxalessigsäure - diäthylester - phenylhydrazon**  $C_{14}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Oxalessigsäure-diäthylester und Phenylhydrazin (WISLICEŃ, *A.* **246**, 319). Durch Erwärmen der wäbr. Lösung des  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylhydrazinobornsteinsäure-diäthylesters (?) (S. 374) (WL., SCHEIDT, *B.* **24**, 3007). — Quadratische Blättchen (aus absol. Alkohol durch Wasser). F: 76—78°; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv violettrot gefärbt (WL.). — Liefert beim Kochen mit Wasser 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3696) (WL.). Sättigt man eine alkoholische oder besser eine essigsäure Lösung des Oxalessigsäure-diäthylester-phenylhydrazons bei 0° mit Chlorwasserstoff und erwärmt dann auf 60°, so erhält man 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) und deren Äthylester als Hauptprodukte, sowie 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3690); dieselben Verbindungen entstehen bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 0° auf das Phenylhydrazon (WALKER, *Am.* **14**, 579).

**Phenylhydrazon des Oxalessigsäure - diamids**  $C_{10}H_{13}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Oxalessigsäurediamid (Bd. III, S. 785) oder Aminobuten-diamid (F: 190—195°; Bd. III, S. 786) und essigsäurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **11**, 98). — Weiße Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung.

**Oxalessigsäure - äthylester - nitril - phenylhydrazon, Cyanbrenztraubensäure - äthylester-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des Cyanbrenztraubensäure-äthylesters (Bd. III, S. 786) und salzsaurem Phenylhydrazin in Wasser (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 381). — Nadelchen (aus Petroläther). Erweicht oberhalb 90° und schmilzt bei 102—103°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird von alkoh. Ammoniak bei 160° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr im Wasserbade entsteht eine isomere Verbindung  $C_{12}H_{13}O_2N_3$ , die bei 128° schmilzt.

**Oxalessigsäure-diäthylester-methylphenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und Oxalessigsäure-diäthylester auf dem Wasserbade (REIF, *B.* **42**, 3038). — Braunrotes Öl. Mischt sich mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther; leicht löslich in Säuren. — Wird von konz. Säuren rasch unter Bildung von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin zersetzt. Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid 1-Methyl-indol-dicarbonsäure-(2,3)-diäthylester (Syst. No. 3286).

[Phenylhydrazono - methyl] - malonsäure - diäthylester, Formylmalonsäure-diäthylester - phenylhydrazon bzw. [Phenylhydrazino - methylen] - malonsäure-diäthylester  $C_{11}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in 1 Mol.-Gew. Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 469) unter Kühlung (CLAISEN, HAASE, *B.* **28**, 36). — Weiße Tafeln (aus Äther). F: 112°. Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester. — Liefert beim Erhitzen auf 170° bis 175° 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696).

[Phenylhydrazono-methyl]-malonsäure-äthylester-anilid, Phenylhydrazon des Formylmalonsäure-äthylester-anilids bzw. [Phenylhydrazino-methylen]-malonsäure-äthylester - anilid  $C_{13}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Formylmalonsäure-äthylester-anilid (Bd. XII, S. 532) und Phenylhydrazin in überschüssigem Eisessig (MICHAEL, *B.* **38**, 36). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 136—137°.

**Methyloxalessigsäure - diäthylester - phenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Methyloxalessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 794) und Phenylhydrazin (ARNOLD, *A.* **246**, 330). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 99—100°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erhitzen auf



120° unter Abspaltung von Alkohol 1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3696).

**Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Formyl-bernsteinsäure- $\alpha$ -methylester- $\alpha'$ -phenylhydrazids**  $C_{18}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.*

Bei 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 4 g Aconsäure-methylester  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow CH \cdot O \\ \searrow CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2619), gelöst in 40 ccm Methylalkohol, mit 7 g Phenylhydrazin (REITTER, BENDER, *A.* 339, 376, 378; vgl. REITTER, *B.* 27, 3441). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). *F.*: 167°; leicht löslich in warmem Benzol, warmem Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in Äther (REI., BE.). — Gibt bei 4-stdg. Kochen mit Methylalkohol 1-Phenyl-6-oxo-pyridazintetrahydrid-carbonsäure-(4)-phenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \nearrow N=CH \\ \searrow CO-CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3696) (R., B.; WISLICHENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* 363, 358).

**Acetonylmalonsäure-methylester-nitril-phenylhydrazon, Acetonylecyanessigsäuremethylester-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetonylecyanessigsäuremethylester (Bd. III, S. 801) und Phenylhydrazin (KLOBB, *A. ch.* [7] 10, 212). — Weiße Nadeln. *F.*: 137—138°.

**Acetonylmalonsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon, Acetonylecyanessigsäureäthylester-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Acetonylecyanessigsäureäthylester und Phenylhydrazin (K., *A. ch.* [7] 10, 211). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 144°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

**Acetylbernsteinsäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Acetylbernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 801) und Phenylhydrazin (KNORR, BLANK, *B.* 17, 2051; RÜHEMANN, HEMMY, *Soc.* 71, 331). — Farblose Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). *F.*: 80° (K., B.), 84—85° (R., H.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (R., H.). — Gibt beim Erhitzen auf 150° 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) (K., B.; K., *A.* 238, 164; vgl. R., H.).

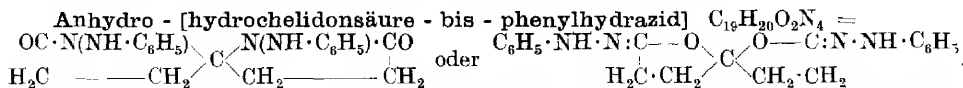
**Dimethyloxalessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Dimethyloxalessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 803) und Phenylhydrazin (W. WISLICHENUS, KIESEWETTER, *B.* 31, 199). Beim Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und überschüssigem Natriumacetat mit Dimethyloxalessigsäure-diäthylester, gelöst in Alkohol, auf dem Wasserbade (RASSOW, BAUER, *J. pr.* [2] 80, 99). — Weiße Krystalle (aus verd. Alkohol). Ist phototrop; färbt sich beim Bestrahlen mit elektrischem Bogenlicht gelb; die Färbung geht im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, schneller beim Erwärmen zurück (R., B.). *F.*: 89° (R., B.), 90° (W. W., K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in Violett übergeht (R., B.). — Liefert oberhalb 200° 1-Phenyl-4.4-dimethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3696) (R., B.).

**Hydrochelidonsäure-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Hydrochelidonsäure (Bd. III, S. 804) und essigsaurem Phenylhydrazin in Wasser (MARCKWALD, *B.* 21, 1399; VOLHARD, *A.* 253, 223). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Alkohol). *F.*: 114,5° (M.), 107—108° (V.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, ziemlich in Äther, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Ligroin; leicht löslich in Alkalien (M.).

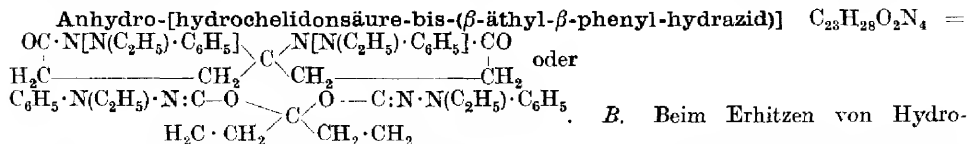
**Hydrochelidonsäure-dimethylester-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Hydrochelidonsäure-dimethylester mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (VOLHARD, *A.* 253, 223). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 88—90°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

**Hydrochelidonsäure-monoäthylester-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrochelidonsäure-monoäthylester in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (MARCKWALD, *B.* 21, 1402). — Schwach gelbliche Krystalle. *F.*: 112°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht in heißem Alkohol, Benzol; leicht löslich in Alkalien.

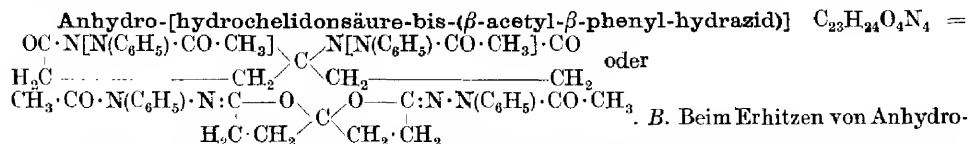
**Hydrochelidonsäure - diäthylester - phenylhydrazon**  $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Hydrochelidonsäure-diäthylester und Phenylhydrazin (*M.*, *B.* 20, 2815; 21, 1398). — Weiße Prismen (aus Alkohol). *F.* 66°; leicht löslich in Alkohol. Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (*M.*, *B.* 20, 2815).



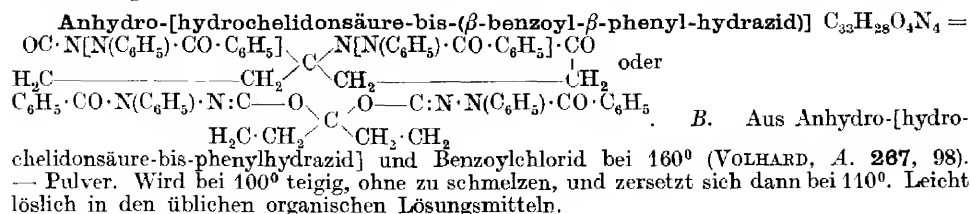
*B.* Durch Zusammenreiben von Hydrochelidonsäure-anhydrid (Bd. III, S. 805) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (VOLHARD, *A.* 267, 96; vgl. BREDT, *A.* 256, 330; MICHAEL, *J. pr.* [2] 44, 120). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol). *F.* 298—301° (*M.*). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht in siedendem Eisessig (*V.*). — Wird durch Erhitzen mit verd. Salzsäure oder mit Kalilauge nicht zersetzt (*V.*).



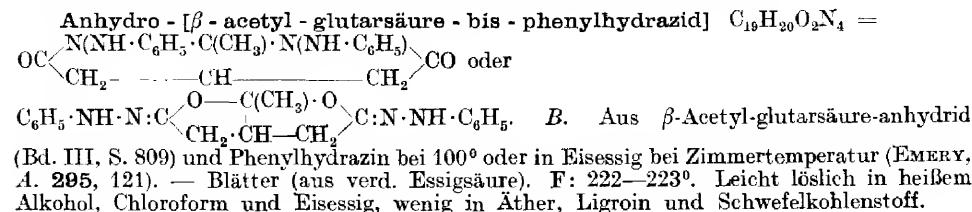
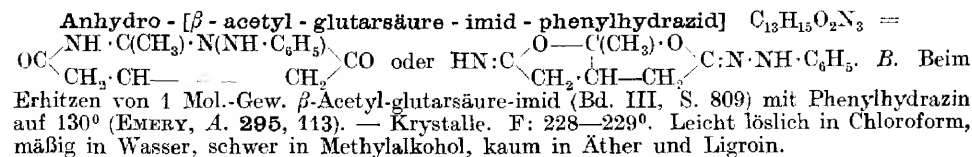
*B.* Beim Erhitzen von Hydrochelidonsäureanhydrid mit *N*-Äthyl-*N*-phenyl-hydrazin auf dem Wasserbade (VOLHARD, *A.* 267, 100). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F.* 220—222°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin.



*B.* Beim Erhitzen von Anhydro-[hydrochelidonsäure-bis-phenylhydrazid] mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbad (VOLHARD, *A.* 267, 97). — Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Ligroin, leicht in warmem Chloroform und Eisessig. Schmeckt intensiv bitter.



**$\beta$ -Acetyl-glutarsäure-dimethylester-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure-dimethylester (Bd. III, S. 809) und Phenylhydrazin (EMERY, *A.* 295, 107). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.* 83°.



**Anhydro- $[\beta$ -acetyl-glutarsäure-mono-( $\beta$ -äthyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid)]**  $C_{15}H_{18}O_3N_2 =$   
 $OC \begin{array}{c} \diagup \\ N[N(C_2H_5) \cdot C_6H_5] \cdot C(CH_3) \cdot O \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ CO \end{array} \text{ oder } C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C \begin{array}{c} \diagup \\ O - C(CH_3) - O \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ CO. \end{array} B.$   
 $OC \begin{array}{c} \diagup \\ CH_2 - CH - CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ CH - CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ CH_2 - CH - CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ CO. \end{array}$

Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Acetyl-glutarsäure-anhydrid mit 1 Mol.-Gew. N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin auf  $100^\circ$  (EMERY, A. 295, 123). — Weiße Blättchen. F:  $195^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kochendem Methylalkohol, unlöslich in Äther.

**Anhydro- $[\beta$ -acetyl-glutarsäure-bis-( $\beta$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid)]**  $C_{23}H_{24}O_4N_4 =$   
 $OC \begin{array}{c} \diagup \\ N[N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3] \cdot C(CH_3) \cdot N[N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3] \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ CO \end{array} \text{ oder } CH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ - CH - CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ - CH - CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ CO \end{array}$

$CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C \begin{array}{c} \diagup \\ O \cdot C(CH_3) \cdot O \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ CH_2 \cdot CH - CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ C : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ CO. \end{array} B.$  Beim Erhitzen von Anhydro- $[\beta$ -acetyl-glutarsäure-bis-phenylhydrazid] mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$  (EMERY, A. 295, 122). — Nadeln. F:  $243^\circ$ .

**Äthylacetylmalonsäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{21}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g Natriumacetat in 16 g Wasser mit 2 g Äthylacetylmalonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 812) in 20 g Alkohol (MICHAEL, Am. 14, 505). — Schwach gelbliche Prismen. F:  $44-45^\circ$ . Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Petroläther. Unbeständig.

**Diäthyloxalessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von Diäthyloxalessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 815) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (RASSOW, BAUER, J. pr. [2] 80, 102). — Farblose prismatische Krystalle. F:  $86^\circ$ . Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Umschütteln, durch den Luftsauerstoff, noch schneller durch Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung purpurrot.

**Phenylhydrazon der  $\delta$ -Keto-azelainsäure, Aceton-di- $\beta$ -propionsäure-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Versetzen von  $\delta$ -Keto-azelainsäure (Bd. III, S. 816) in wenig Wasser mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (v. PECHMANN, SIDGWICK, B. 37, 3819). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $151^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. Zersetzt sich beim Liegen an der Luft.

**$\alpha, \gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono-n-valeriansäure (Benzolazo-acetyl-brenztraubensäure, Benzolazo-acetonoxalsäure)**  $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. wäßr. Benzoldiazoniumchlorid in eine abgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetyl-brenztraubensäure (Bd. III, S. 747) in 2 Mol.-Gew. n-Natronlauge; man fällt die filtrierte Lösung durch verdünnte Salzsäure (CLAISEN, ROOSEN, A. 278, 284). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Methylalkohol). Schmilzt bei  $179-180^\circ$  unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton. — Wird durch Erhitzen mit Natronlauge in Oxalsäure und Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon (S. 155) zerlegt. Liefert mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3784).

**Äthylester**  $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz des Acetyl-brenztraubensäure-äthylesters (Bd. III, S. 747) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung unter Eiskühlung (BEYER, CLAISEN, B. 21, 1705). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F:  $115-116^\circ$ .

**Phenylhydrazono-glutaconsäure (Benzolazoglutaconsäure)**  $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Eintropfen einer 5%igen Benzoldiazoniumchloridlösung (aus 0,93 g Anilin) in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 1,86 g Glutaconsäure-diäthylester (Bd. II, S. 759) in 50 ccm Alkohol, welche mit einer Auflösung von 5 g krystallisiertem Natriumacetat in 5 ccm Wasser versetzt ist; der als Öl abgeschiedene Ester wird verseift (HENRICH, B. 35, 1666). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F:  $162,5^\circ$  (Zers.); unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Äther,

leicht in heißem Alkohol (H., *M.* 20, 566). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure den Monoäthylester (s. u.) (H., *M.* 20, 567).

**Monoäthylester**  $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 3 g Phenylhydrazono-glutaconsäure (S. 378) mit einer Lösung von 1,8 g konz. Schwefelsäure in 18 g absol. Alkohol auf dem Wasserbade (H., *M.* 20, 567). — Hellgelbe Nadelchen (aus 50%igem Alkohol). Beginnt bei 145° zu sintern und zersetzt sich bei 152–153°. Leicht löslich in kaltem Alkohol. Äther, Chloroform, löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzol und Ligroin; leicht löslich in kalter Sodalösung.

**Phenylhydrazon des Cyclopentanon - (4) - dicarbonsäure - (1,2) - diäthylesters**  
 $C_{11}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{l} \swarrow CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \searrow CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$  *B.* Bei kurzem Erwärmen äquimolekularer Mengen von Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester (Bd. X, S. 845) und Phenylhydrazin in konzentriert-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (AUWERS, *B.* 20, 376). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105°.

**Phenylhydrazon der 1,1-Dimethyl-cyclobutan-essigsäure-(4)-oxalylsäure-(2), Pinoylameisensäure-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{20}O_4N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot HC \begin{array}{l} \swarrow C(CH_3)_2 \\ \searrow CH_2 \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Pinoylameisensäure (Bd. X, S. 850) mit einer Lösung von Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (BAEYER, *B.* 20, 1915). — Hellgelbes, aus Prismen bestehendes Pulver (aus Methylalkohol + Wasser). Schmilzt bei 192,5° unter Gasentwicklung.

**$\delta$ -Oxo- $\beta$ - $\epsilon$ -heptadien- $\beta$ , $\zeta$ -dicarbonsäure-bis-phenylhydrazid**, „Acetondibrenztraubensäure“-bis-phenylhydrazid  $C_{21}H_{22}O_3N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH]_2CO$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der  $\delta$ -Oxo- $\beta$ - $\epsilon$ -heptadien- $\beta$ , $\zeta$ -dicarbonsäure (Bd. III, S. 830) in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur (DOEBNER, *B.* 31, 683). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 206°.

**Phthalonsäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Phthalonsäure-diäthylester und Phenylhydrazin in Äther (DIECKMANN, MEISER, *B.* 41, 3261 Anm.). — Farblose Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 111°. Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Die anfangs gelbrote Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich schnell. Liefert bei der Verseifung mit Alkalien 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1)  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow C(CO_2H) : N \\ \searrow CO \end{array} \cdots N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3696), beim Kochen mit Eisessig deren Äthylester.

**Phthalonsäure-methylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) : N : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (v. BRAUN, *B.* 41, 2180). — Gelbe Flocken (aus Aceton + Wasser oder aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 140° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Aceton und Alkohol.

**Benzaldehyd-dicarbonsäure-(2,6)-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Benzaldehyd-dicarbonsäure-(2,6) (Bd. X, S. 859) in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin (GRAEBE, BOSSEL, *A.* 290, 215). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86–90°.

**Phenyloxalessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin und Phenyloxalessigsäure-diäthylester (Bd. X, S. 860) (WISLICENUS, *A.* 240, 341). — Fast farblose Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 69–70°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch wenig Eisenchlorid intensiv violettrot gefärbt.

**Phenylloxalessigsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazon, Phenylcyanbrenztraubensäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ .

a) Verbindung vom Schmelzpunkt 112—113°. *B.* Bei kurzem Erhitzen von in Eisessig gelöstem Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester (Bd. X, S. 860) mit einem geringen Überschuß von essigsaurem Phenylhydrazin, neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 107° bis 108° (s. u.) (ERLENMEYER jun., *B.* **33**, 2594). — Farblose Nadeln (aus 96%igem Alkohol). *F.*: 112—113°. Ist durch Farbe und Krystallform von dem Isomeren (*F.*: 107—108°) verschieden. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Äther, Ligroin und Wasser.

b) Verbindung vom Schmelzpunkt 107—108°. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Benzylcyanid, Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid (S. 264) und Oxalsäure-bis-phenylhydrazid (S. 267), beim Erhitzen von Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester mit freiem Phenylhydrazin, in größeren Mengen, neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 112—113°, bei der Einw. von essigsaurem Phenylhydrazin auf den in Eisessig gelösten Ester (E. jun., *B.* **33**, 2593). — Gelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). *F.*: 107—108°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform.

**Benzylloxalessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben 1-Phenyl-4-benzyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3696), bei 1-stdg. Erwärmen von Benzylloxalessigsäure-diäthylester (Bd. X, S. 864) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (W. WISLIZENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 556). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 64—66°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat dunkelbraunrot gefärbt.

**$\beta$ -Benzoyl-isobernsteinsäure-phenylhydrazon, Phenacylmalonsäure-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf eine äther. Lösung von  $\beta$ -Benzoyl-isobernsteinsäure (Bd. X, S. 865) (KUES, PAAL, *B.* **18**, 3325). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 120°. Fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol; leicht löslich in Alkalicarbonaten und in Mineralsäuren.

**$\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -acetyl-bernsteinsäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Aufkochen einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -acetyl-bernsteinsäure-diäthylester (Bd. X, S. 869) mit essigsaurem Phenylhydrazin (WELTNER, *B.* **18**, 792). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 149°.

**$\alpha$ -[2-Carboxy-benzyl]-acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon (?), Phenylhydrazon der Benzylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure (?)**  $C_{26}H_{22}O_4N_2 (?) = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H (?)$ . *B.* Beim Versetzen von Benzylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure (Bd. X, S. 869), gelöst in absol. Alkohol, mit Phenylhydrazin (BÜLOW, *A.* **236**, 193; vgl. *B.*, **38**, 1906). — Schwach gelb gefärbte Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Zersetzt sich beim Liegen an der Luft. Zerfällt beim Erhitzen auf dem Wasserbade in Alkohol und 1-Phenyl-3-methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3696).

**$\beta$ -Äthyl- $\beta$ -benzoyl-isobernsteinsäure-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -benzoyl-isobernsteinsäure (Bd. X, S. 871) und Phenylhydrazin in Eisessig; bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel entsteht das Bis-phenylhydrazinsalz des Phenylhydrazons (EIJEMAN, *C.* **1904** I, 1258). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 162° (Zers.). — Bis-phenylhydrazin-salz  $2C_6H_8N_2 + C_{19}H_{20}O_4N_2$ . Farbloses Krystallpulver (aus Äther durch Petroläther). Schmilzt bei 80° (Zers.).

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (Benzolazo-benzoylbrenztraubensäure)**  $C_{16}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kuppelung von 1 Mol.-Gew. der Dinatriumverbindung der Benzoylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 814) mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung (BÜLOW, *B.* **37**, 2208). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Chloroform + Ligroin). Zersetzt sich bei 140—150°.

**Äthylester**  $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Benzoylbrenztraubensäure-äthylesters (Bd. X, S. 815) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung unter Eiskühlung (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1705). Beim Eintragen einer konzentriert-wäßrigen Benzoldiazoniumchloridlösung in eine Lösung von Benzoylbrenztraubensäure-äthylester und krystallisiertem Natriumacetat in Alkohol (BÜLOW, *B.* 37, 2204). — Gelbrote Prismen oder gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116° (BÜ.), 116—117° (BEY., C.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Ligroin (BÜ.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (BÜ.). — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade 4-Benzolazo-5-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(3)  $C_6H_5 \cdot N : N : C \text{---} C \text{---} CO_2H$

(Syst. No. 4393) und deren Äthylester (BÜ.). Liefert in heißer essigsaurer Lösung mit 50%igem Hydrazinhydrat das Pyrazolderivat  $C_6H_5 \cdot N : N : C \text{---} C \text{---} CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \text{---} CO_2H$  (Syst. No. 3696) und deren Äthylester (BÜ.). Liefert in siedender alkoholischer Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin 4-Benzolazo-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester  $C_6H_5 \cdot N : N : C \text{---} C \text{---} CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3784) (BÜ.).

**Phenylhydrazon des 4 oder 2-Phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2 oder 4)-dimethylesters**  $C_{23}H_{26}O_4N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \end{matrix} > CH_2$  oder  
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} > CH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 4 oder 2-Phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2 oder 4)-dimethylester (Bd. X, S. 874) mit Phenylhydrazin und wenig Methylalkohol auf dem Wasserbade (MEERWEIN, *A.* 360, 342). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 142—144° (Zers.). Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren.

**[2-Chlor-3-phenylhydrazono-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure-diäthylester, [Chlor-indonyl] - malonsäure - diäthylester - phenylhydrazon**  $C_{22}H_{21}O_4N_2Cl =$   
 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \text{C} \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{matrix} > CCl$ . *B.* Beim Kochen von [Chlor-indonyl]-malonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 876) in alkoh. Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin (LANSER, WIEDERMANN, *B.* 33, 2421). — Braune Nadeln. F: 144—145°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Färbt sich mit Natriumalkoholatlösung eosinrot.

**5-Phenylhydrazon des 2-Phenyl-cyclohexantrion-(4.5.6)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Benzolazo - phenyldihydroresorcylsäure - äthylester)**  $C_{21}H_{20}O_4N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} CO \\ CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} > CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenyldihydroresorcylsäure-äthylester (Bd. X, S. 826), gelöst in überschüssiger Soda, und Benzoldiazoniumchlorid bei 0° (VORLÄNDER, *A.* 294, 283). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 163° unter Zersetzung.

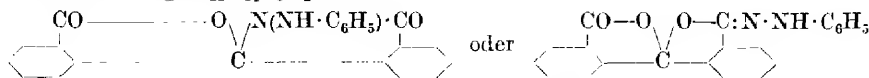
**5-Phenylhydrazon des 2-Phenyl-cyclohexantrion-(4.5.6)-carbonsäure-(1)-nitrils (Benzolazo - phenyldihydroresorcylsäure - nitril)**  $C_{19}H_{15}O_2N_3 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} CO \\ CO \cdot CH(CN) \end{matrix} > CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenyldihydroresorcylsäure-nitril (Bd. X, S. 827), gelöst in überschüssiger Soda, und Benzoldiazoniumchlorid (VORLÄNDER, *A.* 294, 290). — Gelbe Krystalle. Schmilzt bei etwa 110°. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

**1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(2)-phenylhydrazid-(4)**  $C_{23}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot HC \begin{matrix} CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ CO \end{matrix} > C \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Bd. X, S. 877) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 110° (KNOEVENAGEL, *B.*

36, 2125). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $171^{\circ}$ . Leicht löslich in Chloroform, heißem Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol, Alkohol, schwer löslich in Äther und kaltem Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

***a*-Oxy-*a*-phenylhydrazino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2,2')**  $C_{21}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung von *a*-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2,2') (Bd. X, S. 881) mit einer äther. Lösung von Phenylhydrazin (GRAEBE, JUILLARD, A. 242, 252). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei  $155^{\circ}$  und geht dabei in die Verbindung  $C_{21}H_{14}O_3N_2$  (s. u.) über. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in Ammoniak und Soda.

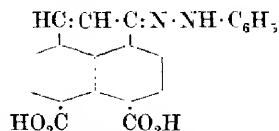
Verbindung  $C_{21}H_{14}O_3N_2 =$



B. Beim Erhitzen von *a*-Oxy-*a*-phenylhydrazino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2,2') (s. o.) auf  $155^{\circ}$  (GR., J., A. 242, 252). Entsteht auch beim Eintröpfeln von Phenylhydrazin in eine warme alkoholische Lösung der Anhydroverbindung  $C_{15}H_8O_4$  der *a*-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2,2') (Bd. X, S. 881) (GR., J., A. 242, 252). — Gelbliche Krystalle. F:  $230^{\circ}$ . Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ammoniak und Soda.

**Phenylhydrazon des Benzophenon-dicarbonsäure-(4,4')-bis-[ $\omega$ -phenylamidrazons]**<sup>1)</sup>  $C_{33}H_{30}N_8 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_4 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_4 \cdot C(NH_2) \cdot N : NH \cdot C_6H_5]_2$ . B. Beim 2-tägigen Digerieren von 4,4'-Dicyanbenzophenon (Bd. X, S. 884) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade (BRÖMME, B. 20, 522). — Warzen (aus verd. Alkohol). F:  $212^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Petroläther.

**Pyrensäure-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{14}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man löst Pyrensäure (Bd. X, S. 888) in Natronlauge und fügt nach genauem Neutralisieren salzsaures Phenylhydrazin, gelöst in Wasser, hinzu (BAMBERGER, PHILIP, A. 240, 176). — Messinggelbe Blättchen mit 2  $H_2O$ . Bräunt sich bei  $70-80^{\circ}$  und wird bei  $100^{\circ}$  ganz schwarz. Das Ammoniumsalz reduziert in wäßr. Lösung in der Kälte Silbernitratlösung. —  $BaC_{21}H_{12}O_4N_2$  (im Vakuum getrocknet). Braungelber flockiger Niederschlag.



***a**a*-Diphenacyl-acetessigsäure-äthylester-bis-phenylhydrazon**  $C_{34}H_{34}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N)_2 C_{13}H_{17}(:O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von *a**a*-Diphenacyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 890) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (PAAL, HOERMANN, B. 22, 3227). — Schwach gelbe krystallinische Flocken (aus Eisessig + Wasser). Schmilzt zwischen  $88$  und  $92^{\circ}$ . Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. Scheidet sich aus den Lösungen beim Verdunsten des Lösungsmittels als Gummi ab. Ist leicht zersetzlich.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 6 und mehr Sauerstoffatomen.*

***a**a*'-Dioxy-*a**a*'-bis-phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Eintragen von Dioxybernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 833) in eine alkoh. Lösung von Phenylhydrazin unter starker Kühlung (ANSCHÜTZ, PAULY, B. 28, 67). — Weiße Nadelchen. F:  $116-118^{\circ}$  (Zers.). — Geht beim Liegen oder beim Übergießen mit wenig Äther in das bei  $120-121^{\circ}$  schmelzende Dioxobernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon (S. 384). mit Alkohol in das bei  $136-137^{\circ}$  schmelzende Dioxobernsteinsäure-diäthylester-phenyl-ozon (S. 384) über.

***a**a*'-Dioxy-*a**a*'-bis-phenylhydrazino-bernsteinsäure-dipropylester**  $C_{22}H_{30}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

Aus Dioxobernsteinsäure-dipropylester, erhalten aus dem Natriumsalz der Dioxyweinsäure (Bd. III, S. 830) mit Propylalkohol und Chlorwasserstoff (vgl. PAULY, Dissertation [Bonn 1894], S. 6), und Phenylhydrazin, gelöst in Propylalkohol, unter Kühlung (ANSCHÜTZ, PAULY, *B.* **28**, 66). — Büschel (aus verdunstendem Äther). F: 112° (Zers.). Löslich in Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

**Oxo-phenylhydrazono-bernsteinsäure, Dioxobernsteinsäure-mono-phenylhydrazon**  $C_{10}H_8O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen eines Gemisches von 20 g des Natriumsalzes der Dioxyweinsäure (Bd. III, S. 830), gelöst in 60 ccm 18%iger Salzsäure, und 10 g salzsaurem Phenylhydrazin, gelöst in 300 ccm Wasser (ZIEGLER, LOCHER, *B.* **20**, 835; vgl. GNEHM, BENDA, *A.* **299**, 126). — Hellgelbe Nadeln. F: 218° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in heißem Alkohol und Eisessig; die wäbr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (Z., L.). —  $Ag_2C_{10}H_8O_5N_2$ . Orangegelber Niederschlag (Z., L.). —  $BaC_{10}H_8O_5N_2 + 4H_2O$ . Gelber Niederschlag; wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem (Z., L.).

**Bis-phenylhydrazono-bernsteinsäure, Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazon, Dioxobernsteinsäure-phenylosazon**  $C_{16}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man löst 50 g dioxyweinsaures Natrium in 100 ccm Wasser und 100 ccm 18%iger Salzsäure, fügt eine Lösung von 100 g salzsaurem Phenylhydrazin in 500 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade (ZIEGLER, LOCHER, *B.* **20**, 836; vgl. auch FARCHY, TAFEL, *B.* **26**, 1983). — Orangegelbes Pulver. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser (Z., L.). — Wird, in Alkalilauge gelöst, von Natriumamalgam zunächst zu Aminooxalessigsäure-phenylhydrazin (S. 409) reduziert; bei weiterer Einw. entstehen Mesodiaminobernsteinsäure (Bd. IV, S. 486) und racem. Diaminobernsteinsäure (Bd. IV, S. 487) (TAFEL, *B.* **20**, 245; F., T.; vgl. TAFEL, STERN, *B.* **38**, 1589). Geht beim Erwärmen mit Eisessig in 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \nearrow C \cdot CO_2H \\ \searrow CO \end{smallmatrix} : C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3697) über; daneben bildet sich Bis-phenyl-

hydrazono-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2503) (KNORR, *B.* **21**, 1204; GNEHM, BENDA, *A.* **299**, 122). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Bis-phenylhydrazono-bernsteinsäureanhydrid (G., B.; vgl. Z., L.). — Neutrales Ammoniumsalz. Hellgelbe Blättchen (aus wäbr. Lösung durch Alkohol gefällt). Beim Erwärmen der Lösung fällt das Ammoniumsalz der 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) aus (ANSCHÜTZ, *A.* **294**, 239, 240; vgl. Z., L.). —  $BaC_{16}H_{12}O_4N_4 + 4H_2O$  (Z., L.).

**Oxo-phenylhydrazono-bernsteinsäure-dimethylester, Dioxobernsteinsäure-dimethylester-mono-phenylhydrazon (Benzolazo-oxalessigsäure-dimethylester)**  $C_{15}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumchloridlösung auf Oxalessigsäure-dimethylester (Bd. III, S. 780), gelöst in Äther, in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (RABISCHONG, *Bl.* [3] **31**, 80). — Hellgelbe Krystalle (aus Xylol). F: 104–105°.

**Oxo-phenylhydrazono-bernsteinsäure-diäthylester, Dioxobernsteinsäure-diäthylester-mono-phenylhydrazon (Benzolazo-oxalessigsäure-diäthylester)**  $C_{14}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Eintragen von Phenylhydrazin in eine gekühlte Lösung von Dioxobernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 833) in absol. Alkohol (ANSCHÜTZ, PAULY, *B.* **28**, 67). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf Oxalessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 782) in alkal. Lösung (WISLITZENUS, JENSEN, *B.* **25**, 3451) oder in Gegenwart von Natriumacetat (RABISCHONG, *Bl.* [3] **31**, 78). Aus äquimolekularen Mengen Benzoldiazoniumchlorid und Acetyl-oxalessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 836) bei Gegenwart von Natriumacetat (R., *Bl.* [3] **31**, 94). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 72–73° (Zers.) (W., J.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Chloroform (W., J.). Löslich in verd. Alkalien und Sodälösung (W., J.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat tiefviolett gefärbt (W., J.). Einw. von Natriumäthylat: R., *Bl.* [3] **31**, 79; vgl. PROFITLICH, Dissertation [Bonn 1906], S. 29. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung in der Kälte entsteht das bei 120–121° schmelzende Dioxobernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon (S. 384) (W., J.), bei der Einw. von Phenylhydrazin in der Hitze 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3697) (ANSCHÜTZ, Privatmitteilung; vgl. R., *Bl.* [3] **31**, 95).

**Bis-phenylhydrazono-bernsteinsäure-diäthylester, Dioxobernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon, Dioxobernsteinsäure-diäthylester-phenylosazon**  $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Existiert in drei Formen, die durch eine ähnliche Stereoisomerie wie die der drei Benzildioxime (vgl. Bd. VII, S. 760, 761, 763) zu deuten sind (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **294**, 224).



a) Bei 120—121° schmelzende Form.  $\alpha$ -Form. *B.* Beim Eintragen von 11 g Phenylhydrazin in 10 g Dioxobernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 833), gelöst in 6 ccm absol. Alkohol, unter guter Kühlung (ANSCHÜTZ, PAULY, *B.* 28, 65; vgl. ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* 261, 130; ANSCHÜTZ, PARLATO, *B.* 25, 1978). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf Dioxobernsteinsäure-diäthylester-mono-phenylhydrazon (S. 383), gelöst in etwas Alkohol (WISLICENUS, JENSEN, *B.* 25, 3452). Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy- $\alpha,\alpha'$ -bis-phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester (S. 382) beim Aufbewahren oder Übergießen mit Äther (A., PAULY, *B.* 28, 67). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Triklin (HINTZE, zit. bei PAULY, Dissertation [Bonn 1894], S. 15). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol; unlöslich in Alkalien (W., J.). — Behandelt man die  $\alpha$ -Form in äther. Lösung mit einer Spur Jod oder sättigt man die äther. Lösung mit Schwefeldioxyd, so tritt Umwandlung in die  $\beta$ -Form (s. u.) ein; diese Umwandlung erfolgt langsamer bei andauerndem Kochen mit Äther (A., PAULY). Liefert bei Behandlung mit Kaliumpermanganat in äther. Lösung unter Zutropfen von konz. Salzsäure  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo-äthylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 2092) (A., PAULY; vgl. STOLLÉ, *B.* 59 [1926], 1742). Beim Erwärmen mit Eisessig entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3697) (A., PAULY).

b) Bei 136—137° schmelzende Form.  $\beta$ -Form. *B.* Entsteht, neben geringen Mengen der  $\gamma$ -Form (s. u.) und anderen Produkten beim Eintragen von 10—12 g Dioxobernsteinsäure-diäthylester in 8 g Phenylhydrazin, gelöst in 6 ccm absol. Alkohol, unter guter Kühlung (ANSCHÜTZ, PAULY, *B.* 28, 65). Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy- $\alpha,\alpha'$ -bis-phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester (S. 382) beim Übergießen mit Alkohol (A., PAULY). Aus der  $\alpha$ -Form (s. o.) beim Verdunsten ihrer ätherischen, mit etwas Jod versetzten Lösung (A., PAULY). Aus der  $\alpha$ -Form beim Sättigen ihrer äther. Lösung mit Schwefeldioxyd (A., PAULY). Aus der  $\alpha$ -Form oder  $\gamma$ -Form bei andauerndem Kochen mit Äther oder bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther (A., PAULY). — Gelbe Krystalle. Rhombisch (HARTMANN, *Z. Kr.* 32, 104). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 136—137° unter Zersetzung (A., PAULY). Ist in Äther 10mal schwerer löslich als die  $\alpha$ -Form (A., PAULY). — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3697) (A., PAULY).

c) Bei 173—175° schmelzende Form.  $\gamma$ -Form. *B.* Beim Eintropfen von 14 g Dioxobernsteinsäure-diäthylester in eine unter Eiskühlung mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 10 ccm absol. Alkohol (ANSCHÜTZ, PAULY, *B.* 28, 65). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (HARTMANN, *Z. Kr.* 32, 104). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 173—175° unter Zersetzung (A., PAULY). Ist in Äther mehr als 100mal schwerer löslich als die  $\alpha$ -Form (s. o.) (A., PAULY). — Geht bei öfterem Umkrystallisieren aus Äther oder bei längerem Kochen mit Äther in die  $\beta$ -Form (s. o.) über (A., PAULY). Beim Erwärmen mit Eisessig entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (A., PAULY).

**$\alpha$ -Oxo- $\alpha'$ -phenylhydrazono-bernsteinsäure- $\alpha$ -äthylester- $\alpha'$ -nitril** (Benzolazocyanbrenztraubensäure-äthylester)  $C_{12}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des Cyanbrenztraubensäure-äthylesters (Bd. III, S. 786) und Benzoldiazoniumchlorid (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] 47, 384). — Gelbrote Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: 149° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung.

**Bis-diphenylhydrazono-bernsteinsäure, Dioxobernsteinsäure-bis-diphenylhydrazon**  $C_{28}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5)_2N \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : N \cdot N(C_6H_5)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 10 g des Natriumsalzes der Dioxyweinsäure (Bd. III, S. 830), gelöst in 40 ccm 18%iger Salzsäure, mit der Lösung von 20 g salzsaurem N.N-Diphenylhydrazin in 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade (ZIEGLER, LOCHER, *B.* 20, 841). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 177° (Zers.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Chloroform und Eisessig (Z., L.). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Bis-diphenylhydrazono-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2503) (Z., L.; vgl. GNEHM, BENDA, *A.* 299, 121). —  $Ag_2C_{28}H_{20}O_4N_4$ . Niederschlag. Unlöslich in Wasser (Z., L.).

**Ketipinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon, Ketipinsäure-diäthylester-phenylosazon**  $C_{22}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Ketipinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 835) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in äther. Lösung (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 198). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt zwischen 160° und 180° unter Zersetzung; unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in warmem, schwer in kaltem Chloroform (F., D., K.). — Geht beim Kochen mit Eisessig in die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup N=C & & C=N \diagdown \\ & CO \cdot CH_2 & H_2C \cdot CO \end{matrix} N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4138) über (ANSCHÜTZ, PAULY, *B.* 28, 68).

**$\alpha,\alpha'$ -Bis-phenylhydrazono-pimelinsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dioxo-pimelinsäure-bis-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{20}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH_2]_2CH_2$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\alpha'$ -Dioxo-pimelinsäure (Bd. III, S. 837) in wäßrig-alkoholischer Lösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 83). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: ca. 130° (Zers.). Löslich in Kaliumdicarbonatlösung.

**Diäthylester**  $C_{23}H_{28}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2CH_2$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\alpha'$ -Dioxo-pimelinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 838) in alkoh. Lösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 80). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 147°.

**Diacetbernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon**  $C_{24}H_{30}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2$ . *B.* Durch Erwärmen einer alkoh. Lösung von 5 g Diacetbernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 840) mit einer wäßr. Lösung von 8 g salzsaurem Phenylhydrazin in Gegenwart von 12 g Natriumacetat auf dem Wasserbade oder besser durch Zusammenschmelzen gleicher Teile Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäure-diäthylester im Wasserbade (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2058; vgl. K., *A.* 238, 168). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren (K., *B.*). — Zerfällt beim Erhitzen mit Toluol auf 180° in Alkohol und die Verbindung  $\left[ C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup N = C \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CH - \end{array} \right]_2$  (Syst. No. 4138) (K., *B.*; vgl. K.).

**$\gamma,\gamma'$ -Bis-phenylhydrazono-sebacinsäure,  $\gamma,\gamma'$ -Dioxo-sebacinsäure-bis-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{26}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2]_2$ . *B.* Aus  $\gamma,\gamma'$ -Dioxo-sebacinsäure (Bd. III, S. 844) und der berechneten Menge Phenylhydrazin in wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure (KEHRER, HOFACKER, *A.* 294, 172). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver (aus Benzol + wenig Alkohol). *F.*: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol.

**Dimethylester**  $C_{24}H_{30}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2]_2$ . *B.* Beim Erhitzen des  $\gamma,\gamma'$ -Dioxo-sebacinsäure-dimethylesters (Bd. III, S. 845) mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (K., *H.*, *A.* 294, 173). — Fast weiße Blättchen (aus Petroläther + Alkohol). *F.*: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

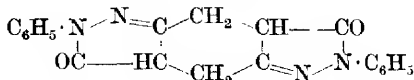
**Diäthylester**  $C_{26}H_{34}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2$ . *B.* Beim Erhitzen des  $\gamma,\gamma'$ -Dioxo-sebacinsäure-diäthylesters (Bd. III, S. 845) mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (K., *H.*, *A.* 294, 172). — Schwach gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 104—105°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, schwer in heißem Petroläther. Unlöslich in Alkalien; zersetzt sich bei der Einw. von Mineralsäuren.

**$\alpha,\alpha'$ -Diacetyl-adipinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon**  $C_{26}H_{34}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\alpha,\alpha'$ -Diacetyl-adipinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 845) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, neben Äthylen-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup N = C \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot CO \end{array} \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4138) (PERKIN, *Soc.* 57, 221). — Gelbliche Tafeln oder Nadeln (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). *F.*: 143—145°. Löslich in heißem Methylalkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Toluol, Aceton und Petroläther. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Alkohol und Äthylen-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)].

**$\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetyl-pimelinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon**  $C_{29}H_{40}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2CH_2$ . *B.* Man erhitzt  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetyl-pimelinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 848) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin zuerst 3 Stunden auf 100°, darauf 15 Minuten auf 120° (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* 59, 573). — Rötlichgelbes Öl. Mischbar mit Alkohol, Äther, Eisessig; unlöslich in Wasser und Sodälösung.

**Bis-phenylhydrazon des Cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters**  $C_{23}H_{26}O_4N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array} CH_2$ . *B.* Beim Erwärmen des Cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters (Bd. X, S. 893) mit Phenylhydrazin in ätherischer oder alkoholischer Lösung (DIECKMANN, *B.* 35, 3207). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 112°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther und kaltem Alkohol.

**Succinylobernsteinsäure - diäthylester - mono - phenylhydrazon**  $C_{18}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$ . *B.* Entsteht in geringer Menge neben dem *N,N'*-Diphenyl-dihydrobenzodipyrzolon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4139) beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit überschüssigem Succinylobernsteinsäure-diäthylester (Bd. X, S. 894) in Alkohol auf dem Wasserbade (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2054). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 159—160°.



**Succinylobernsteinsäure - diäthylester - bis - phenylhydrazon**  $C_{24}H_{28}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Wurde in einer höherschmelzenden und einer niedrigerschmelzenden Form erhalten. Beide Formen sind als Phenylhydrazino-derivate von Dihydroterephthalsäure-diäthylestern aufzufassen (BAEYER, JAY, JACKSON, *B.* 24, 2690; BAEY., v. BRÜNING, *B.* 24, 2692).

a) Höherschmelzende Form, 2,5-Bis-phenylhydrazino-cyclohexadien-(1,4)-dicarbonsäure-(1,4)-diäthylester, 2,5-Bis-phenylhydrazino- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäure-diäthylester  $C_{24}H_{28}O_4N_4 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht neben 2,5-Bis-phenylhydrazino- $\Delta^{2,5}$ -dihydroterephthalsäure-diäthylester (s. u.) bei 3—4-tägigem Stehen einer Lösung von 5 g Succinylobernsteinsäure-diäthylester (Bd. X, S. 894) und 4,2 g Phenylhydrazin in 15 ccm absol. Alkohol (BAEYER, JAY, JACKSON, *B.* 24, 2690; vgl. KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2055). Entsteht auch beim Erhitzen des 2,5-Bis-phenylhydrazino- $\Delta^{2,5}$ -dihydroterephthalsäure-diäthylesters mit Valeriansäure (BAE., JAY, JACK.). — Gelbes, mikrokristallinisches Pulver. F: 208°; sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln (BAE., JAY, JACK.). — Gibt bei längerem Kochen der absolut-alkoholischen Lösung mit einer gesättigten alkoholischen, mit etwas Eisessig versetzten Kupferacetatlösung 2,5-Bis-benzolazo- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäure-diäthylester (F: 180°) (Syst. No. 2140) (BAE., v. BRÜNING, *B.* 24, 2695, 2698).

b) Niedrigerschmelzende Form, 2,5-Bis-phenylhydrazino-cyclohexadien-(2,5)-dicarbonsäure-(1,4)-diäthylester, 2,5-Bis-phenylhydrazino- $\Delta^{2,5}$ -dihydroterephthalsäure-diäthylester  $C_{24}H_{28}O_4N_4 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \\ CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht, neben 2,5-Bis-phenylhydrazino- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäure-diäthylester (s. o.), bei 3—4-tägigem Stehen einer Lösung von 5 g Succinylobernsteinsäure-diäthylester und 4,2 g Phenylhydrazin in 15 ccm absol. Alkohol (BAE., JAY, JACK., *B.* 24, 2690). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 135—140° gelb, sintert bei 145° und schmilzt bei 165° unter Zersetzung; löst sich in 15 Tln. siedendem Alkohol (BAE., JAY, JACK.). — Geht beim Trocknen oder Erhitzen der alkoh. Lösung oder beim Erhitzen mit Valeriansäure in 2,5-Bis-phenylhydrazino- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäure-diäthylester über (BAE., JAY, JACK.). Beim Behandeln einer absolut-alkoholischen Lösung mit einer gesättigten alkoholischen, mit etwas Eisessig versetzten Kupferacetatlösung entsteht 2,5-Bis-benzolazo- $\Delta^{2,5}$ -dihydroterephthalsäure-diäthylester (F: 155°) (Syst. No. 2140) (BAE., v. BRÜNING, *B.* 24, 2692). Behandelt man eine alkoh. Lösung mit einer wäBr. Kupferacetatlösung, so erhält man 2,5-Bis-benzolazo- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäure-diäthylester (Syst. No. 2140) (BAE., JAY, JACK.; BAE., v. BRÜ.).

**Cyclobutan - dioxalylsäure - (1,3) - bis - phenylhydrazid**  $C_{20}H_{20}O_4N_4 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ <sup>1)</sup> bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 10 g Cyclobutan-dioxalylsäure-(1,3) (Bd. X, S. 898), gelöst in 250 ccm 60%iger Essigsäure, mit 15 g Phenylhydrazin, gelöst in 100 ccm 60%iger Essigsäure, am Rückflußkühler zum Sieden (KALTWASSER, *B.* 29, 2276). — Gelbe Krystalle. F: 225—227° (Zers.). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen mit wenig Eisenchlorid tief rotviolett gefärbt.

**3,5-Bis-phenylhydrazon des 2-Methyl-cyclohexen-(1)-tetron-(3,4,5,6)-carbonsäure-(1)-äthylesters**  $C_{22}H_{20}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CO \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ C(CH_3) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$ . Vgl. hier-

<sup>1)</sup> Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [I. I 1910] erschienenen Arbeiten von FROFILAKTOW (*B.* 59, 2765; *Ж.* 58, 759) hat die als Cyclobutan-dioxalylsäure-(1,3) (Bd. X, S. 898) beschriebene Verbindung eine andere Zusammensetzung.

zu 3,5-Bis-benzolazo-4,6-dioxy-o-toluylsäure-äthylester ( $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6(CH_3)(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Syst. No. 2144.

$\alpha$ -Imino- $\gamma$ -phenylhydrazono- $\gamma$ -phenyl-propan- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure- $\beta$ -äthylester- $\alpha$ -nitril, Phenylhydrazon des „Dicyanbenzoylessigesters“  $C_{19}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CN$ . B. Aus „Dicyan-benzoylessigester“ (Bd. X, S. 903) in Alkohol und Phenylhydrazin in Essigsäure (W. TRAUBE, HEINEMANN, A. 332, 153). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

1,3-Bis-phenylhydrazono-2-cyan-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester,  $\alpha, \gamma$ -Diketo- $\beta$ -cyan-hydrinden- $\beta$ -carbonsäureäthylester-bis-phenylhydrazon  $C_{25}H_{21}O_2N_5 = C_6H_4 < C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) > C < \begin{smallmatrix} CN \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . Die von MÜLLER, A. ch. [7] 1, 484 als solche beschriebene Verbindung ist von SCHEIBER, A. 389 [1912], 153 als (unreines) Phthalsäure-bis-phenylhydrazid, S. 275, erkannt worden.

Dicampherylsäure - bis - phenylhydrazon (?)  $C_{30}H_{32}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N:)_2 C_{16}H_{18}(CO_2H)_2$  (?). B. Beim Erhitzen von 3,5 g Dicampherylsäure (Bd. X, S. 908) mit 5 g Phenylhydrazin und 10 g Eisessig auf dem Wasserbade (PERKIN, Soc. 75, 184). — Rubinrote Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 237° unter Verkohlen. Leicht löslich in heißer Essigsäure und Alkohol; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

Äthoxalylbernsteinsäure - dinitril - phenylhydrazon, Phenylhydrazon des „Äthylencyanidoxalesters“  $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus der  $\alpha$ -Form des Äthoxalylbernsteinsäure-dinitrils (Bd. III, S. 855) in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin (W. WISLICENUS, BERG, B. 41, 3765). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

$\beta$ -Acetyl-tricarballysäure-triäthylester-phenylhydrazon  $C_{20}H_{28}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Acetyl-tricarballysäure-triäthylester (Bd. III, S. 857) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (EMERY, B. 23, 3756). — Prismen (aus Essigester). F: 100—101°.

Phenylglyoxylsäure - dicarbonsäure - (2,6) - phenylhydrazon  $C_{16}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(CO_2H) \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ . B. Durch Vermischen wäßr. Lösungen des Tribarium- oder Tricalciumsalzes der Phenylglyoxylsäure-dicarbonsäure-(2,6) (Bd. X, S. 927) mit salzsaurem Phenylhydrazin und Übersättigen mit Salzsäure (GRAEBE, BOSSEL, A. 290, 241). — Farblose Blättchen. F: 205—208°.

Oxo - phenylhydrazono - tricarballysäure, Dioxalelessigsäure - mono - phenylhydrazon bzw. Oxy - phenylhydrazono - aconitsäure  $C_{12}H_{10}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(CO_2H) \cdot C(CO_2H): C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Das Monokaliumsalz (s. u.) entsteht durch 3—4-stdg. Kochen von 3-Benzolazo-5-chlor-2,6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(4)-amid (Benzolazo-chloreitrazinsäureamid; Syst. No. 3448) mit konz. Kalilauge am Rückflußkühler und Zusatz von Salzsäure zu der abgekühlten Lösung; zur Gewinnung der Säure stellt man aus dem Monokaliumsalz mit Silbernitrat das Silbersalz  $Ag_3C_{12}H_7O_7N_2$  (s. u.) her, zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoff, filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum bei 30—40° ein (RUHEMANN, ALLHUSEN, B. 27, 581; R., B. 27, 1270). — Gelbliche Nadeln. F: 130° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol (R.). — Beim Kochen der wäßr. Lösung des Monokaliumsalzes entstehen saures Kaliumoxalat und 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696) (R., A.). Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid entsteht der (nicht näher beschriebene) Trimethylester der Säure, der beim Behandeln mit konz. Ammoniak das 1-Phenyl-5,6-dioxo-pyridazintetrahydrid-dicarbonsäure-(3,4)-diamid  $C_6H_5 \cdot N - N = C \cdot CO \cdot NH_2$  (Syst. No. 3699) liefert (R.).  

$$OC-CO-CH-CO \cdot NH_2$$
—  $KC_{12}H_9O_7N_2$ . Gelbe Krystalle (aus Wasser) (R., A.). —  $Ag_3C_{12}H_7O_7N_2$  (R.).

**Bis-phenylhydrazon des Cyclopentandion-(4.5)-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylesters**  $C_{26}H_{30}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C : CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Cyclopentandion-(4.5)-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester (Bd. X, S. 934) mit Phenylhydrazin (W. WISLICENUS, SCHWANHAÜSSER, *A.* 297, 109). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 163—164°.

**$\alpha, \alpha'$  Bis-phenylhydrazono- $\beta, \beta'$ -dicarbäthoxy-adipinsäure-monoäthylester,  $\alpha$ -Oxal- $\alpha'$ -äthoxalyl-bernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon**  $C_{26}H_{30}O_8N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BLAISE, GAULT, *C. r.* 148, 179. — *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. des Lactons des  $\alpha, \alpha'$ -Dioxal-bernsteinsäure-triäthylesters  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O$  (Syst. No. 2622), gelöst in Alkohol, mit 2—3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in Essigsäure, auf dem Wasserbade (W. WISLICENUS, BOECKLER, *A.* 285, 26). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nicht ganz scharf bei 138° (W. W., *B.*). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt (W. W., *B.*).

**Verbindung**  $C_{23}H_{32}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N < \begin{smallmatrix} C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > CH_2$ . *B.* Beim Vermischen alkoh. Lösungen äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und dem Hydrat des Methylenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters (Bd. III, S. 865) (GAULT, *Bl.* [4] 1, 26). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und heißem Äther. — Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst beim Erhitzen rot.

**Methylenbisoxalessigsäure-tetraäthylester-bis-phenylhydrazon**  $C_{26}H_{36}O_8N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2 CH_2$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. wasserfreiem Methylenbisoxalessigsäure-tetraäthylester (Bd. III, S. 865) in absol. Äther (G., *Bl.* [4] 1, 27). — Krystalle (aus Aceton). *F.*: 211°.

**Verbindung**  $C_{24}H_{34}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N < \begin{smallmatrix} C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$  (vgl. G., *Bl.* [4] 1, 23). *B.* Aus äquimolekularen Mengen des Hydrats des Äthylidenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters (Bd. III, S. 866) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (G., *Bl.* [4] 1, 41). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 135°. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst beim Erhitzen rot.

**Verbindung**  $C_{25}H_{36}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N < \begin{smallmatrix} C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > CH \cdot C_2H_5$  (vgl. G., *Bl.* [4] 1, 23). *B.* Aus äquimolekularen Mengen des Hydrats des Propylidenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters (Bd. III, S. 867) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (G., *Bl.* [4] 1, 44). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 129°. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst nach dem Erhitzen.

**Verbindung**  $C_{29}H_{44}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH([CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N < \begin{smallmatrix} C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$  (vgl. G., *Bl.* [4] 1, 23). *B.* Aus äquimolekularen Mengen des Hydrats des Önanthylidenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters (Bd. III, S. 868) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (G., *Bl.* [4] 1, 46). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 115—116°. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst nach dem Erhitzen.

**Isophthalyl-bis-cyanessigsäureäthylester-bis-phenylhydrazon**  $C_{30}H_{28}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]]_2 C_6H_4$ . *B.* Aus Isophthalyl-bis-cyanessigester (Bd. X, S. 941) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in siedendem Chloroform (LOCHER, *C. r.* 119, 275). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 260—261°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in organischen Solvenzien. Wird in der Hitze durch Wasser, Säuren und Alkalien zersetzt.

**Terephthalyl-bis-cyanessigsäureäthylester-bis-phenylhydrazon**  $C_{30}H_{28}O_4N_6 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C[CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]]_2 C_6H_4$ . *B.* Aus Terephthalyl-bis-cyanessigester (Bd. X, S. 941) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in siedendem Chloroform (LOCHER, *C. r.* **119**, 164). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). *F*: 267—268° (*L.*, *C. r.* **119**, 276 Anm. 1). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den anderen Solvenzien (*L.*, *C. r.* **119**, 164).

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**Phenoxyformylessigsäureäthylester - phenylhydrazon**  $C_{17}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenoxyformylessigsäureäthylester (Bd. VI, S. 170) und Phenylhydrazin beim Erwärmen auf dem Wasserbade (JOHNSON, HEYL, *Ann.* **37**, 636). — Gelbe Prismen (aus 95%igem Alkohol). Schmilzt bei 219—221° unter Aufbrausen.

**$\alpha$ -Oxy-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Vermischen der verd. Lösungen des Dinatriumsalzes des  $\alpha$ -Isonitramino-acetessigsäure-äthylesters (Bd. IV, S. 577) und essigsaurem Phenylhydrazin (W. TRAUBE, *B.* **28**, 1790). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). *F*: 102°. — Gibt beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), Syst. No. 3588).

**Phenylhydrazon - phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]-phenyl-disulfoxyds oder des Benzolthiosulfonsäure- $[\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon des Benzolthiosulfonacetessigsäurephenylhydrazids“)**  $C_{22}H_{22}O_3N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S_2O_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]-phenyl-disulfoxyd (Bd. VI, S. 325) und Phenylhydrazin in Äther (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 384). — Weiße Nadeln. *F*: 134—135° (*T.*, *V.*).

**Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]-[4-chlor-phenyl]-disulfoxyds oder des 4-Chlor-benzolthiosulfonsäure- $[\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon des 4-Chlor-benzolthiosulfon-acetessigsäurephenylhydrazids“)**  $C_{22}H_{21}O_3N_4ClS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S_2O_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]-[4-chlor-phenyl]-disulfoxyd (Bd. VI, S. 330) und Phenylhydrazin (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 388). — Weißes Krystallpulver. *F*: 160—161° (Zers.) (*T.*, *V.*).

**Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]-[4-brom-phenyl]-disulfoxyds oder des 4-Brom-benzolthiosulfonsäure- $[\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon des 4-Brom-benzolthiosulfon-acetessigsäurephenylhydrazids“)**  $C_{22}H_{21}O_3N_4BrS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S_2O_2 \cdot C_6H_4Br) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]-[4-brom-phenyl]-disulfoxyd (Bd. VI, S. 335) und Phenylhydrazin in Äther (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 389). — Weißes Krystallpulver. *F*: 168° bis 169° (Zers.) (*T.*, *V.*).

**Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]-[4-jod-phenyl]-disulfoxyds oder des 4-Jod-benzolthiosulfonsäure- $[\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon des 4-Jod-benzolthiosulfon-acetessigsäurephenylhydrazids“)**  $C_{22}H_{21}O_3N_4IS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S_2O_2 \cdot C_6H_4I) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]-[4-jod-phenyl]-disulfoxyd (Bd. VI, S. 336) und Phenylhydrazin in Äther (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 390). — Weiße Nadelchen. *F*: 167—168° (Zers.) (*T.*, *V.*).

**Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]-o-tolyl-disulfoxyds oder des o-Toluolthiosulfonsäure- $[\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon des o-Toluolthiosulfonacetessigsäurephenylhydrazids“)**  $C_{23}H_{21}O_3N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S_2O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]-o-tolyl-disulfoxyd (Bd. VI, S. 372) und Phenylhydrazin in Äther (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 383). — Weiße Krystalle. *F*: 145—146° (Zers.) (*T.*, *V.*).

**Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]-p-tolyl-disulfoxyds oder des p-Toluolthiosulfonsäure- $[\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon**

des p-Toluolthiosulfonacetessigsäurephenylhydrazids“)  $C_{23}H_{24}O_3N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S_2O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]-p-tolyl-disulfoxyd (Bd. VI, S. 426) und Phenylhydrazin in Äther (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 376). — Weiße Blätter (aus heißem Wasser). F: 163—164°. Löslich in heißem Wasser (T., V.).

Phenylhydrazon - phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]-[2,4-dimethyl-phenyl]-disulfoxyds oder des m-Xylol-thiosulfonsäure-(4)-[ $\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon des [m-Xylol-thiosulfon-(4)]-acetessigsäurephenylhydrazids“)  $C_{24}H_{26}O_3N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH[S_2O_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2] \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]-[2,4-dimethyl-phenyl]-disulfoxyd (Bd. VI, S. 492) und Phenylhydrazin in Äther (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 387). — Gelblichweißes Pulver. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung nach vorheriger Bräunung (T., V.).

Phenylhydrazon - phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]- $\alpha$ -naphthyl-disulfoxyds oder des  $\alpha$ -Naphthalinthiosulfonsäure-[ $\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Naphthalinthiosulfonacetessigsäurephenylhydrazids“)  $C_{26}H_{24}O_3N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S_2O_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]- $\alpha$ -naphthyl-disulfoxyd (Bd. VI, S. 625) und Phenylhydrazin in Äther (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 385). — Weiße Nadeln. F: 139—140° (Zers.) (T., V.).

Phenylhydrazon - phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]- $\beta$ -naphthyl-disulfoxyds oder des  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonsäure-[ $\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon des  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonacetessigsäurephenylhydrazids“)  $C_{26}H_{24}O_3N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S_2O_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]- $\beta$ -naphthyl-disulfoxyd (Bd. VI, S. 663) und Phenylhydrazin in Äther (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 384). — Weiße Blättchen (aus Wasser). F: 156° bis 157°. Löslich in warmem Wasser (T., V.).

Phenylhydrazon - phenylhydrazid des [ $\alpha$ -Carboxy-acetonyl]-[4-methoxy-phenyl]-disulfoxyds oder des Anisol-thiosulfonsäure-(4)-[ $\alpha$ -carboxy-acetonyl]-esters („Phenylhydrazon des p-Anisolithiosulfonacetessigsäurephenylhydrazids“)  $C_{23}H_{24}O_4N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S_2O_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294; vgl. jedoch Bd. XI, S. 3 Anm. — *B.* Aus [ $\alpha$ -Carbäthoxy-acetonyl]-[4-methoxy-phenyl]-disulfoxyd (Bd. VI, S. 864) und Phenylhydrazin in Äther (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 390). — Weißes Krystallpulver. F: 135—136° (Zers.) (T., V.).

$\gamma$  oder  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$  oder  $\gamma$ -phenylhydrazono-buttersäure  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Man behandelt Nitrostärke (Syst. No 4767) mit alkoh. Natronlauge, zersetzt die ausgeschiedene Masse in wäbr. Lösung mit Säure, filtriert, gibt zum Filtrat Bleiacetat, zerlegt das ausgefallte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und versetzt die Lösung der entstandenen Säure mit essigsaurem Phenylhydrazin; als Nebenprodukt erhält man eine bei 167° schmelzende Verbindung (BERL, SMITH, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **27**, 538; *C.* **1908** II, 686; S., Dissert. [Zürich 1908], S. 45). — Krystalle (aus Petroläther-Äther). F: 88—90°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol.

$\beta$ -Oxy- $\delta$ -phenylhydrazono-hexan- $\beta$ -carbonsäure  $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$  oder  $\gamma$ -Oxy- $\epsilon$ -phenylhydrazono-hexan- $\gamma$ -carbonsäure  $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Man läßt die entsprechende Säure ( $\beta$ -Oxy- $\delta$ -oxo-hexan- $\beta$ -carbonsäure oder  $\gamma$ -Oxy- $\epsilon$ -oxo-hexan- $\gamma$ -carbonsäure, Bd. III, S. 874), gelöst in wenig Wasser, mit einer Lösung von 1 Tl. salzsaurem Phenylhydrazin und 1 1/2 Tln. krystallisiertem Natriumacetat einige Zeit stehen (FITTING, VON PANAYEFF, *A.* **353**, 29). — Farblose Tafeln (aus Äther). F: 121° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform.

$\lambda$ -Oxy- $\theta$ -oxo-stearinsäure-phenylhydrazid  $C_{24}H_{40}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\lambda$ -Oxy- $\theta$ -oxo-stearinsäure (Bd. III, S. 876) mit Phenylhydrazin auf 150° (GOLDSOBERL, *B.* **27**, 3124). — Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat violett gefärbt.

$\iota$  oder  $\theta$ -Oxy- $\theta$  oder  $\iota$ -phenylhydrazono-stearinsäure  $C_{24}H_{40}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C([CH_2]_7 \cdot CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C([CH_2]_7 \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot$

$\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die *4* oder *3*-Oxy-*3* oder *4*-oxo-stearinsäure (Bd. III, S. 876) (HOLDE, MARCUSSON, *B.* **36**, 2659). — Hellgelb. *F*: 102,5—105°.

**$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenoxy- $\beta$ -formyl-acrylsäure-phenylhydrazon, Mucophenoxybrom-säure-phenylhydrazon**  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenoxy- $\beta$ -formyl-acrylsäure (Bd. VI, S. 171) und Phenylhydrazinhydrochlorid in kalter wäßriger Lösung (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1012). — Tiefgelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). *F*: 157° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Eisessig, fast unlöslich in Benzol; löslich in kalter verdünnter Sodalösung. — Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 1-Phenyl-4-brom-5-phenoxy-6-oxo-pyridazin-dihydrid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}$  (Syst. No. 3635).  
 $\text{OC} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{CBr}$

**$\alpha$  - [Phenylhydrazino - methylen] - acetessigsäure - äthylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ist demotrop mit  $\alpha$ -[Phenylhydrazono-methyl]-acetessigsäure-äthylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , S. 365.

**2-Oxy-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon, Salicylameisensäure-phenylhydrazon**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . *B.* Man löst 2-Oxy-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 949) in Sodalösung und fügt eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat sowie etwas Essigsäure hinzu (FRITSCH, Dissertation [München 1888], S. 13; vgl. SCHAD, *B.* **26**, 221; STÖRMER, KAHLERT, *B.* **35**, 1646 Anm.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 148° (Zers.) (FRITSCH). — Wird beim Behandeln mit Alkali nicht verändert (SCHAD).

**4-Methoxy-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon, Anisoylameisensäure-phenylhydrazon**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen einer wäbr. Lösung der 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 950) mit salzsaurem Phenylhydrazin (GARELLI, *G.* **20**, 695). — Gelbe Prismen (aus Benzol). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

**3.4.6-Tribrom-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure-methylester-phenylhydrazon**  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{Br}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 952) und Phenylhydrazin in heißer Eisessig-Lösung (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 235). — Gelbliche Nadeln (aus mäßig verd. Eisessig). *F*: 166—167°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Alkohol.

**4-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 4-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 955) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Eisessiglösung (REISSERT, *B.* **31**, 398; D. R. P. 94630; *C.* **1898** I, 296). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F*: 107—108°.

**4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure-phenylhydrazon**  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 956), gelöst in verd. Essigsäure, beim Versetzen mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin (ERLENMEYER jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 300). — Fast farblose Blättchen (aus Benzol + Ligroin). *F*: 154°.

**5-Acetyl-salicylsäure-phenylhydrazon, 4-Oxy-acetophenon-carbonsäure-(3)-phenylhydrazon**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1 Tl. 5-Acetyl-salicylsäure (Bd. X, S. 957) mit 3 Tln. Phenylhydrazin in Alkohol (BIAŁOBRZESKI, NENCKI, *B.* **30**, 1777). — Gelbe Nadeln. *F*: 212° (Zers.). Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

**4' oder 5'-Äthoxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(2')-phenylhydrazon**  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Erwärmen der 4' oder 5'-Äthoxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(2') (Bd. X, S. 973) mit Phenylhydrazin und einigen Tropfen Essigsäure in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (ONNERTZ, *B.* **34**, 3743). — Weiße Plättchen (aus Alkohol). *F*: 187°.



Phenylhydrazinderivat der Anhydroacetonbenzil- $\beta$ -carbonsäure (vgl. Bd. X, S. 977)  $C_{48}H_{38}O_5N_4$  s. S. 116.

**2-Oxy-naphthoehinon-(1.4)-[phenyl-cyan-methid]-(4)-phenylhydrazon-(1)**  
 $C_{24}H_{17}ON_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} : \text{C}(C_6H_5) \cdot \text{CN} \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{matrix} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$  Vgl. hierzu 1-Benzolazo-4-[phenyl-cyan-methyl]-naphthol-(2)  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}[\text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CN}] : \text{CH} \\ \text{C}(\text{N} : \text{N} \cdot C_6H_5) = \text{C} \cdot \text{OH} \end{matrix}$  Syst. No. 2143.

**Isophenanthroxylacetessigsäureäthylester-phenylhydrazon**  $C_{26}H_{22}O_3N_2 = C_6H_4 \cdot C : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von Isophenanthroxylacetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 981) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf 130—140° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 59, 7). Beim Erhitzen von Acetyl-isophenanthroxylacetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 982) in alkoh. Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 100° (J., K., *Soc.* 59, 16). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). Verändert die Farbe bei 140°, schwärzt sich bei 200° und schmilzt unter starker Zersetzung bei 210—212°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

**$\gamma$ -Oxy- $\beta$ -oximino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Eintragen von 2 Tln. 2-Oxo-4-oximino-3-[phenylhydrazono]-furan-tetrahydrid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv C : N \cdot OH$  (Syst. No. 2490) in eine kalte

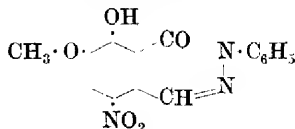
Lösung von 1 Tl. Natriumhydroxyd in 8 Tln. Wasser; man fällt mit Salzsäure (WOLFF, LÜTTINGHAUS, A. 312, 160). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol durch Verdünnen mit Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 147—148° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid tiefbraunrot gefärbt. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure das 2-Oxo-4-oximino-3-phenylhydrazono-furan-tetrahydrid zurück, beim Kochen mit Essigsäure dagegen 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-oxymethyl-isoxazolin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv C \cdot CH_2 \cdot OH$  (Syst. No. 4300).

**Oxy-chinon-carbonsäure-mono-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CO_2H)(OH) : O$ . Vgl. hierzu 4.6-Dioxy-azobenzol-carbonsäure-(3)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CO_2H)(OH)_2$ , Syst. No. 2144.

**3.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon, Veratroylameisensäure-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Bei der Einw. von Phenylhydrazinhydrochlorid auf die wäßr. Lösung von Veratroylameisensäure (Bd. X, S. 989) (GARELLI, G. 20, 696). — Hellgelbes amorphes Pulver. F: 179°. Löslich in Alkohol, Äther und warmem Benzol, unlöslich in Wasser.

**Phenylhydrazon des 5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-anilids, Phenylhydrazon des Opiansäureanilids**  $C_{22}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Opiansäureanilid (Bd. XII, S. 541) und Phenylhydrazin auf 100° (MEYER, TURNAT, M. 30, 492). — Hellgelbe Nadelchen (aus Aceton + Wasser). Schmilzt gegen 204°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol.

**3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H(NO_2)(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Vermischen einer 60° warmen wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure (Bd. X, S. 996) mit einer wäßr. Lösung von je 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat; man behandelt den gebildeten roten Niederschlag mit Aceton und fällt die Acetonlösung durch Wasser (ELBEL, B. 19, 2308). — Rote Nadeln. F: 178—179° (Zers.). — Verliert leicht, z. B. beim Kochen mit Eisessig, 1 Mol. Wasser, dabei in 2-Phenyl-5-nitro-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3636) übergehend.



**3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-phenylhydrazon**  $C_6H_5O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H(NO_2)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure (Nitroopiansäure, Bd. X, S. 996), gelöst in wenig siedendem Wasser, beim Vermischen mit einer heißen wäßrigen Lösung von je 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *B.* 19, 764). — Carminrote Nadeln. *F.*: 184°. Löslich in kaltem Aceton. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Verliert beim Kochen mit Eisessig oder auch beim Auflösen in konz. Schwefelsäure oder in rauchender Salzsäure 1 Mol. Wasser unter Bildung von 2-Phenyl-5-nitro-7.8-dimethoxy-phthalazon-(1) (Syst. No. 3636).

**3-Brom-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-methylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{17}O_4N_2Br = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6HBr(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim kurzen Kochen der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Brom-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure (Bromopiansäure, Bd. X, S. 995) und 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (TUST, *B.* 25, 1999). — Gelbgrüne Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 291°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser; löslich in Sodalösung.

**5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-diphenylhydrazon, Opiansäure-diphenylhydrazon**  $C_{22}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man fügt zu einer siedenden konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Opiansäure (Bd. X, S. 990) und 1 Mol.-Gew. Natriumacetat eine heiße, mit einer Spur Salzsäure versetzte konzentrierte wäßrige Lösung von 1 Mol.-Gew. N.N-Diphenylhydrazin-hydrochlorid und kocht kurze Zeit (BISTRZYCKI, *B.* 21, 2519). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 171–172°. Fast unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol; leicht löslich in verd. Alkalien mit gelber Farbe. —  $Ca(C_{22}H_{19}O_4N_2)_2 \cdot 8H_2O$ . Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kochendem Wasser.

**3-Brom-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-diphenylhydrazon**  $C_{22}H_{19}O_4N_2Br = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6HBr(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von je 1 Mol.-Gew. 3-Brom-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure (Bromopiansäure, Bd. X, S. 995) und N.N-Diphenylhydrazin (TUST, *B.* 25, 2000). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 230°. Leicht löslich in der Hitze in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, schwer in Ligroin; löslich in Sodalösung. —  $Ca(C_{22}H_{18}O_4N_2Br)_2 + aq$ . Gelbliche Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 120°.

**3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-diphenylhydrazon**  $C_{22}H_{19}O_4N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H(NO_2)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man fügt zu einer siedenden konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure (Nitroopiansäure, Bd. X, S. 996) und 2 Mol.-Gew. Natriumacetat eine heiße, mit einer Spur Salzsäure versetzte konzentrierte wäßrige Lösung von 1 Mol.-Gew. N.N-Diphenylhydrazin-hydrochlorid und kocht kurze Zeit (BISTRZYCKI, *B.* 21, 2520). — Krystallisiert aus Alkohol in alkoholhaltigen orangefarbenen Prismen, die an der Luft rasch den Alkohol verlieren. *F.*: 217°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in der Hitze in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton. —  $Ca(C_{22}H_{18}O_4N_3)_2 + aq$ . Rote mikroskopische Nadeln. Verliert das Krystallwasser beim Trocknen und wird dabei braunrot.

**Oxy-methyl-chinon-carbonsäure-mono-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H(CH_3)(CO_2H)(OH) : O$ . Vgl. hierzu 4.6-Dioxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) und 4.6-Dioxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(5)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)(OH)_2$ , Syst. No. 2144.

**$\delta$ -Oxy- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\delta$ -[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure-äthylester**  $C_{18}H_{19}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\delta$ -Oxy- $\beta$ -methylimino- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\delta$ -[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure-äthylester (s. u.) mit verd. Essigsäure auf ca. 70° (PRAGER, *B.* 35, 1863). — Schwachgelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 147–148° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig beim Erwärmen, schwer in Petroläther. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit alkoh. Schwefelsäure das Lacton

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 2494).



**$\delta$ -Oxy- $\beta$ -methylimino- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\delta$ -[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure-äthylester**  $C_{20}H_{22}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(N \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch Eintragen von  $\beta$ -Methylimino- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (S. 361) in eine alkoh. Lösung von 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) (P., *B.* 34, 3605). — Gelbe

Krystalle. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 123—125°; löslich in heißem Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (P., B. 34, 3605). Löst sich in verd. Säuren ohne Zersetzung; beim Erhitzen der sauren Lösungen auf ca. 70° erfolgt Zersetzung in Methylamin und  $\delta$ -Oxy- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono- $\delta$ -[4-nitro-phenyl]- $n$ -valeriansäure-äthylester (S. 393) (P., B. 35, 1863); beim 3-stdg. Kochen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure entsteht das Lacton

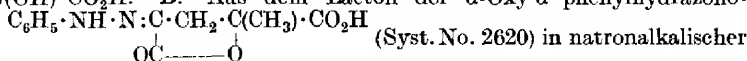
$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{-----} \text{O} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array}$$
 (Syst. No. 2494) (P., B. 35, 1864). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung 1 Mol.-Gew. Anilin, neben Methylamin und anderen Produkten (P., B. 35, 1864).

**Aminooxalessigsäure-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bezw.  $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bezw.  $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  s. S. 409.

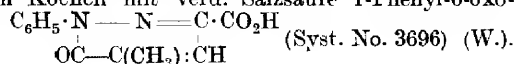
**$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -äthoxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester (?)**  $C_{16}H_{24}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (?). B. Aus Äthoxy-oxalessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 882), gelöst in Wasser, und Phenylhydrazin in der Kälte (WISLIZENUS, SCHEIDT, B. 24, 4210; vgl. W., BECKH, B. 28, 788). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°. Sehr schwer löslich in Äther, Petroläther, sowie in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol. Geht, beim Stehen allmählich, rasch beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Äthoxyoxalessigsäurediäthylester-phenylhydrazon (s. u.) über.

**$\alpha$ -Äthoxy- $\alpha'$ -phenylhydrazono-bernsteinsäure-diäthylester, Äthoxyoxalessigsäurediäthylester-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei anhaltendem Erwärmen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -äthoxy- $\alpha$ -phenylhydrazino-bernsteinsäure-diäthylester (s. o.) mit Alkohol (WISLIZENUS, SCHEIDT, B. 24, 4211). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 52—54°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Lignol und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit wenig Eisenchlorid dunkelrot.

**$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -methyl-glutarsäure**  $C_{12}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus dem Lacton der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -phenylhydrazono- $\alpha$ -methyl-glutarsäure



Lösung beim Aufkochen (WOLFF, A. 317, 12). Aus den Salzen der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -oxo- $\alpha$ -methyl-glutarsäure (Bd. III, S. 882) und salzsaurem Phenylhydrazin (DE JONG, R. 20, 100). — Hellgelbe Nadeln mit 2H<sub>2</sub>O (aus heißem Wasser); wird bei 105° wasserfrei und zersetzt sich bei 165° (W.); Nadeln vom Schmelzpunkt 154—155° (DE J.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser (W.); löslich in Pottaschelösung (DE J.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit Kaliumdichromat zuerst violettbraun, dann kirschrot (W.). Liefert beim Schmelzen sowie auch beim Kochen mit verd. Salzsäure 1-Phenyl-6-oxo-5-methyl-pyridazindihydrid-carbonsäure-(3)



**Phenylhydrazon des 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters**  $C_{26}H_{28}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \text{-----} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, A. 323, 101 Anm. — B. Aus der Ketoform des 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters (Bd. X, S. 1014) oder dem entsprechenden Ketimid (Bd. X, S. 1015) durch Einwirkung von Phenylhydrazin in Alkohol (R., BILLMANN, B. 33, 3809). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert, rasch erhitzt, vorübergehend bei ca. 135°, schmilzt bei ca. 203° (R., B.).

**3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_3$ . B. Aus 3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 1017) und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (MAUTHNER, B. 41, 923). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 213—214°. Leicht löslich in warmem Eisessig, sehr wenig in warmem Benzol, unlöslich in Lignol und Petroläther.

**Phenylhydrazon des  $\beta_1$ -[1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters]**  $C_{25}H_{30}O_5N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \frac{CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5)}{CH_2 - C(CH_3)(OH)} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew.  $\beta_1$ -[1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester] (Bd. X, S. 1025) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung beim Erhitzen (RABE, ELZE, A. 323, 103). Beim Erwärmen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von  $\beta_1$ -[1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester] und Phenylhydrazin auf 105—110° (KNOEVENAGEL, HEEREN, B. 36, 2124). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (K., H.), 168—171° (bezw. 194°?) (Zers.) (R., E.). Leicht löslich in Alkohol Benzol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff (K., H.). — Wird beim gelinden Erwärmen mit alkoholischer oder wäßriger Salzsäure in die Komponenten (Phenylhydrazin und  $\beta_1$ -Ester) gespalten (K., H.; R., E.), durch sehr starke alkoholische Salzsäure aber in 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Bd. X, S. 877) übergeführt (K., H.).

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters**  $C_{25}H_{29}O_7N_3 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \frac{CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2)}{CH_2 - C(CH_3)(OH)} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -[1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester] (Bd. X, S. 1027) und Phenylhydrazin in Eisessig (KNOEVENAGEL, SCHÜRENBERG, A. 303, 233; vgl. RABE, ELZE, A. 323, 93). — Schwach gelb gefärbte Blättchen (aus Alkohol). F: 161°; leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin (K., SCH.).

**Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters**  $C_{25}H_{29}O_7N_3 =$   
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \frac{CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2)}{CH_2 - C(CH_3)(OH)} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim kurzen Erwärmen von  $\beta_1$ -[1-Methyl-3-(4-nitro-phenyl)-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester] (Bd. X, S. 1027), gelöst in wenig Alkohol, mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, HOFFMANN, A. 303, 237; vgl. RABE, ELZE, A. 323, 93). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 214—215°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (K., HO.).

**$\beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -Tetraoxy- $\alpha$ -phenylhydrazono- $n$ -capronsäure-phenylhydrazid (?)**  
 $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH(?)$ . *B.* Durch Oxydation von d-Galaktose (Bd. I, S. 909) mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Ferrosulfat und Fällung der Lösung mit Phenylhydrazin (MORRELL, BELLARS, Soc. 87, 287). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 152—155° (Zers.).

**$\alpha, \beta, \gamma$ -Trioxy- $\delta, \epsilon$ -bis-phenylhydrazono- $n$ -capronsäure (akt. Form), Phenylsazon aus d-Glykuronsäure**  $C_{18}H_{20}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 12—14-stdg. Einw. einer wäßr. Lösung von d-Glykuronsäurelacton (Syst. No. 2568) auf eine Lösung von mindestens 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in der berechneten Menge 30%iger Essigsäure bei höchstens 40° (NEUBERG, NEIMANN, H. 44, 111). — Hellgelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 200—202°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser und siedendem Benzol, leicht in Aceton, sehr leicht in Pyridin. Ist in Pyridin-Alkohol-Mischung linksdrehend. — Geht beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° in das Phenylhydrazid (s. u.) über.

**Phenylhydrazid**  $C_{24}H_{26}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen des Phenylsazons aus d-Glykuronsäure (s. o.) mit der 20-fachen Menge Alkohol und 1,2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr auf 150° (NEU., NEI., H. 44, 112). — Gelbe Nadeln (aus pyridinhaltigem Alkohol). F: 212° (Zers.). Ist in Pyridin-Alkohol-Gemisch linksdrehend.

**Oxy-phenylhydrazono-aconitsäure**  $C_{12}H_{10}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : C(OH) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit Oxo-phenylhydrazono-tricarballysäure  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$ , S. 387.

**4-Oxy-6-methyl-2.3-dicarboxy-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{14}O_7N_2$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C_6H(CH_3)(OH)(CO_2H)_2$ . *B.* Das Phenylhydrazinsalz entsteht beim Erhitzen der 4-Oxy-6-methyl-2.3-dicarboxy-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 1047) mit Phenylhydrazin und Wasser auf 100° (DIMROTH, *B.* **42**, 1624). — Phenylhydrazinsalz  $C_{17}H_{14}O_7N_2 + C_6H_5N_2$ . Quadratische Blättchen (aus Methylalkohol + Chloroform). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, löslich in Essigester und heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-, Oxy-oxo- und Carboxy-sulfonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt [vgl. Bd. I, S. 23 (§ 25d) und S. 28].*

**Phenylhydrazono-methan-disulfonsäure**  $C_7H_6O_6N_2S_2$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(SO_3H)_2$  s. S. 308.

**Phenylhydrazon der Acetaldehyddisulfonsäure**  $C_8H_{10}O_6N_2S_2$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(SO_3H)_2$  s. S. 154.

**1.1-Bis-phenylhydrazino-propan-disulfonsäure-(2.2)**  $C_{12}H_{20}O_6N_4S_2$  =  $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2)CH \cdot C(SO_3H)_2 \cdot CH_3$  s. S. 155.

**[d-Campher] -  $\beta$ -sulfonsäure-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{22}O_3N_2S$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{l} \diagup \\ H_2C \end{array} C_6H_{13} \cdot SO_3H$ . *B.* Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen von 12 g [d-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) mit 11 g Phenylhydrazin und etwas Alkohol (REYCHLER, *Bl.* [3] **19**, 126). — Weiße Täfelchen. F: 235° (Zers.). Unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Kalilauge.

**Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}O_3N_2S$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 3 g des Natriumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 323), gelöst in wenig Wasser, und 1.5 g Phenylhydrazin, gelöst in Essigsäure (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 365). —  $NaC_{13}H_{11}O_3N_2S$  (bei 100°). Gelbe Nadelchen (aus Wasser).

**Benzaldehyd-sulfonsäure-(3)-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}O_3N_2S$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen der berechneten Menge Phenylhydrazin, gelöst in wenig verd. Essigsäure, in eine kalte wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 324) (KAFFKA, *B.* **24**, 791). —  $NaC_{13}H_{11}O_3N_2S$ . Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure.

**Benzaldehyd-sulfonsäure-(3)-diphenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}O_3N_4S$  =  $(C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim gelinden Erwärmen der berechneten Mengen des Natriumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 324) und salzsauren N,N-Diphenylhydrazins in Gegenwart von Natriumacetat (KAFFKA, *B.* **24**, 792). —  $NaC_{16}H_{15}O_3N_4S$ . Perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol.

**Acetophenon-eso-sulfonsäure-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{14}O_3N_2S$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Das Phenylhydrazinsalz entsteht durch kurzes Erhitzen von Acetophenon-eso-sulfonsäure (Bd. XI, S. 326) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (KREKELER, *B.* **19**, 2626). — Phenylhydrazinsalz  $C_6H_5N_2 + C_{14}H_{14}O_3N_2S$ . Weiße Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol.

**$\beta$ -Phenyl-propionaldehyd- $\alpha$  oder  $\beta$ -sulfonsäure-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_3N_2S$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot C_6H_5$ . *B.* Das Phenylhydrazinsalz entsteht aus der  $\beta$ -Phenyl-propionaldehyd- $\alpha$  oder  $\beta$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 327) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HEUSLER, *B.* **24**, 1806). — Beim Kochen des Phenylhydrazinsalzes mit verd. Natronlauge erfolgt Spaltung in Schwefeldioxyd, Zimtaldehyd-phenylhydrazon (S. 144) und Phenylhydrazin. — Phenylhydrazinsalz  $C_6H_5N_2 + C_{15}H_{16}O_3N_2S$ . Gelbliche Blätter. F: 165—166° (Zers.).

**Chinon-sulfonsäure-mono-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{10}O_4N_2S$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(SO_3H) : O$ . Vgl. hierzu 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(3) und 2-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(5)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot OH$ , Syst. No. 2158.

**4-Methyl-o-quinon-sulfonsäure-(6)-phenylhydrazon-(2)**  $C_{13}H_{12}O_4N_2S$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(SO_3H) : O$ . Vgl. hierzu 6-Oxy-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(5)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H) \cdot OH$ , Syst. No. 2158.

**3-Methyl-6-isopropyl-o-chinon-sulfonsäure-(4)-phenylhydrazon-(2)**  $C_{16}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](SO_3H) : O$ . Vgl. hierzu 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol-sulfonsäure-(3)  $C_6H_5 \cdot N : N : C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](SO_3H) \cdot OH$ , Syst. No. 2158.

**Naphthochinon-sulfonsäure-mono-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(SO_3H) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Benzolazo-naphthol-sulfonsäure  $C_6H_5 \cdot N : N : C_{10}H_5(SO_3H) \cdot OH$ , Syst. No. 2159, 2160.

**Naphthochinon-imid-sulfonsäure-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(SO_3H) : NH$ . Vgl. hierzu 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) und 4-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2)  $C_6H_5 \cdot N : N : C_{10}H_5(SO_3H) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2187.

**Naphthochinon-disulfonsäure-mono-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{12}O_7N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_4(SO_3H)_2 : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Benzolazo-naphthol-disulfonsäure  $C_6H_5 \cdot N : N : C_{10}H_4(SO_3H)_2 \cdot OH$ , Syst. No. 2159, 2160.

**Salicylaldehyd-sulfonsäure-(5)-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$ . B. Das Phenylhydrazinsalz entsteht beim Erwärmen von Salicylaldehyd-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 345) mit Phenylhydrazin und Salzsäure (BLAU, M. 18, [34]). — Phenylhydrazinsalz  $C_6H_5N_2 + C_{13}H_{12}O_4N_2S$ . Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 224—225°.

**8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6)-phenylhydrazon-(2)**  $C_{16}H_{12}O_8N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_3(SO_3H)_2(OH) : O$ . Vgl. hierzu 2-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)  $C_6H_5 \cdot N : N : C_{10}H_3(SO_3H)_2(OH)_2$ , Syst. No. 2162.

**1.5-Diphenyl-1-[2-sulfamid-benzoyl]-carbohydrazid**  $C_{20}H_{19}O_4N_5S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Man fügt zu einer kalt gesättigten Lösung von 1 Mol.-Gew. Saccharin (Syst. No. 4277) in Methylalkohol 1 Mol.-Gew. 1.5-Diphenyl-carbohydrazid (S. 292) und erwärmt, bis Lösung erfolgt ist (DÉFOURNEL, Bl. [3] 25, 604). — Weiße Nadeln, die sich an der Luft durch Oxydation rosa färben. F: 98°. Löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Äther, Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Spaltet bei längerem Kochen der wäßr. Lösung oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure o-Sulfamid-benzoesäure (Bd. XI, S. 376) ab.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-aminen, Oxy-oxo-aminen, Amino-carbonsäuren usw., soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).*

**4-Methoxy-benzylaminoacetaldehyd-phenylhydrazon, Anisylaminoacetaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen einer etwa 10%igen wäßr. Lösung von salzsaurem 4-Methoxy-benzylaminoacetaldehyd (Bd. XIII, S. 608) mit essigsauerm Phenylhydrazin; man zersetzt das Hydrochlorid mit Natronlauge (HELLER, B. 27, 3098). — Gelbes Öl. —  $-C_{16}H_{19}ON_3 + HCl$ . Farblose Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich gegen 150° braun. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol.

**Iminodiacetaldehyd-bis-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{19}N_5 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2)_2NH$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen der kalten Lösung von 2.6-Dioxy-morpholin-hydrochlorid  $HN \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{smallmatrix} O + HCl$  (Syst. No. 4243) in Wasser in eine eiskalte essigsäure Lösung von Phenylhydrazin; man zersetzt das Hydrochlorid in wäßr. Lösung mit Kaliumcarbonat (WOLFF, MARBURG, A. 363, 207). — Gelbliche quadratische Tafelchen oder Prismen (aus absol. Äther). F: 114°. Löslich in ca. 40 Tln. kaltem Alkohol, in ca. 280 Tln. Äther bei 15°; schwer löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Wasser und Ligroin. Gibt mit konz. Schwefelsäure bei Zusatz von etwas Kaliumdichromat eine kirschrote Färbung. —  $-C_{16}H_{19}N_5 + HCl$ . Farblose Nadelehen (aus absol. Alkohol). F: 134—135°. Löslich in ca. 400 Tln. Wasser von 20°; löslich in ca. 10 Tln. siedendem absol. Alkohol; zersetzt sich langsam in kalter wäßriger Lösung. — Nitrat. Gelbliches krystallinisches Pulver. F: 140°. — Pikrat. Tiefrotes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 132—133° (Zers.).

**Benzaminoacetaldehyd-phenylhydrazon, Hippuraldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Man fügt zu der kalten wäßrigen

Lösung von salzsaurem Hippuraldehyd (Bd. IX, S. 210) überschüssiges Natriumacetat und sodann essigsäures Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 26, 466). — Farblose Prismen (aus Benzol). F: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol.

[N.N'-Terephthalyl-bis-aminoacetaldehyd]-bis-phenylhydrazon  $C_{24}H_{24}O_2N_6 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO) \cdot C_6H_4$ . B. Beim Versetzen der verdünnten salzsauren Lösung von Terephthalyl-bis-aminoacetaldehyd (Bd. IX, S. 845) mit überschüssigem Natriumacetat und essigsäurem Phenylhydrazin (ALEXANDER, *B.* 27, 3104). — Schwach gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 195° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

Anisoylaminoacetaldehyd-phenylhydrazon, 4-Methoxy-hippuraldehyd-phenylhydrazon  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man versetzt die wäßr. Lösung von salzsaurem Anisoylaminoacetaldehyd (Bd. X, S. 165) zunächst mit der doppelten Menge Natriumacetat und dann mit essigsäurem Phenylhydrazin (HELLER, *B.* 27, 3100). — Farblose Nadeln (aus 30%igem Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen braun und schmilzt bei 126°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Äther, sehr schwer in Ligroin.

Dimethylaminoacetone-phenylhydrazon  $C_{11}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Zusammenbringen von Dimethylamino-aceton (Bd. IV, S. 314) und Phenylhydrazin (STOERMER, DZIMSKI, *B.* 28, 2225). — Öl.

Phenylhydrazon des Trimethyl-acetonyl-ammoniumbromids, Trimethyl- $[\beta$ -phenylhydrazono-propyl]-ammoniumbromid, Koprinbromid-phenylhydrazon  $C_{12}H_{20}N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$ . B. Aus Trimethyl-acetonyl-ammoniumbromid (Bd. IV, S. 315) und Phenylhydrazin bei 12-stdg. Stehen in alkoh. Lösung (BRENDLER, TAFEL, *B.* 31, 2685). — Krystallinische Masse (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, viel schwerer in kaltem Alkohol. FEHLINGSche Lösung fällt aus der wäßr. Lösung einen zeisiggelben öligen Niederschlag, der in Äther mit goldgelber Farbe löslich, mit Wasserdampf leicht flüchtig ist und eigentümlich riecht.

Diäthylaminoacetone-phenylhydrazon  $C_{13}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Beim Zusammenbringen von Diäthylamino-aceton (Bd. IV, S. 316) und Phenylhydrazin (STOERMER, DZIMSKI, *B.* 28, 2227). — Flüssig.

Dipropylaminoacetone-phenylhydrazon  $C_{15}H_{25}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Dipropylamino-aceton (Bd. IV, S. 316) und essigsäurem Phenylhydrazin (STOERMER, POGGE, *B.* 29, 868). — Öl.

Methyl-[ $\alpha$ -anilino-isopropyl]-keton-phenylhydrazon  $C_{17}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Vermischen einer konzentriert-alkoholischen Lösung von Methyl-[ $\alpha$ -anilino-isopropyl]-keton (Bd. XII, S. 214) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (WALLACH, *A.* 262, 337). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol.

Methyl-[ $\beta$ -( $\omega$ -allyl-thioureido)-isobutyl]-keton-phenylhydrazon, Phenylhydrazon des Diacetonallylthioharnstoffs  $C_{16}H_{24}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Beim Erwärmen von Methyl-[ $\beta$ -( $\omega$ -allyl-thioureido)-isobutyl]-keton (Bd. IV, S. 324) mit essigsäurem Phenylhydrazin (W. TRAUBE, LORENZ, *B.* 32, 3159). — F: 122°.

Methyl-[ $\beta$ -( $\omega$ -phenyl-thioureido)-isobutyl]-keton-phenylhydrazon, Phenylhydrazon des Diacetophenylthioharnstoffs  $C_{16}H_{24}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von Methyl-[ $\beta$ -( $\omega$ -phenyl-thioureido)-isobutyl]-keton (Bd. XII, S. 399) mit einer essigsäuren Lösung von Phenylhydrazin (W. TRAUBE, LORENZ, *B.* 32, 3158). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 169°.

Methyl-[ $\epsilon$ -amino-n-amyl]-keton-phenylhydrazon  $C_{13}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht aus salzsaurem Methyl-[ $\epsilon$ -amino-n-amyl]-keton (Bd. IV, S. 324) in Wasser mit Phenylhydrazin (GABRIEL, *B.* 42, 1257). —  $C_{13}H_{21}N_3 + HCl + H_2O$ . Blättchen (aus Aceton). F: 98—99° (Zers.). Zersetzt sich an der Luft.

Phenylhydrazon des 1-Anilino-pentadien-(1.3)-als-(5)  $C_{17}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit Glutacondialdehyd-anil-phenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot N \cdot C_6H_5$  (S. 163).

Phenylhydrazon des 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-als-(5)  $C_{18}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (Bd. XII, S. 215) oder 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-chlormethylat (Bd. XII, S. 555) in

Methylalkohol mit Phenylhydrazin (ZINCKE, WÜRCKER, A. 338, 132). — Hellgelbe Blättchen (aus Methylalkohol). Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwerer in Methylalkohol und Äthylalkohol. Wird von Säuren leicht zersetzt, anscheinend unter Bildung von Methyl-anilin.

**Phenylhydrazon des 1-[N-Acetyl-4-chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-als-(5)**  $C_{19}H_{18}ON_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 1-[N-Acetyl-4-chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) (Bd. XII, S. 612) und Phenylhydrazin in Eisessig (ZINCKE, SCHREYER, A. 353, 383). — Hellgelbe Blättchen. F: 175° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich am Licht.

**Phenylhydrazon des 2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-als-(5)**  $C_{18}H_{18}N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (Bd. XII, S. 216), gelöst in Alkohol, mit Phenylhydrazin (ZINCKE, A. 339, 200). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 147° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Eisessig mit roter Farbe.

**2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Beim Versetzen der wäbr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 21) mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure (ELIASBERG, FRIEDLÄNDER, B. 25, 1753). Durch 3-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 136) mit Phenylhydrazin im Autoklaven auf 160—170° (WALTHER, J. pr. [2] 53, 462). Beim Behandeln von 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon mit Zinkstaub und Eisessig (PAAL, BODEWIG, B. 25, 2903; vgl. FLASCHNER, M. 26, 1077). Aus 2-Hydroxylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 410) bei kurzem Kochen mit Eisessig oder bei der trocknen Destillation (BUHLMANN, EINHORN, B. 34, 3792). Bei mehrtägigem Stehen von Anthranil  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} O$  (Syst. No. 4195) mit Phenylhydrazin (HELLER, B. 36, 4184; vgl. BAMBERGER, B. 42, 1670). Bei 4-stdg. Kochen von Benzisothiazol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} S$  (Syst. No. 4195) mit Phenylhydrazin (GABRIEL, LEUFOLD, B. 31, 2186). — Weiße Nadeln. F: 222° (EL., FR.), 221—222° (W.), 218—220° (Zers.) (P., B.; G., L.). Fast unlöslich in kaltem Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, sehr leicht in Aceton (W.).

**2-Methylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Methylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 25) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (HELLER, B. 36, 4187; BAMBERGER, B. 37, 970, 984). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 124,5—125,5° (B.), 123—124° (H.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol; löslich in verd. Säuren (H.). — Zersetzt sich beim Erwärmen der sauren Lösung auf dem Wasserbade (H.).

**4-Chlor-2-amino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ . B. Beim Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung von 4-Chlor-2-amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 27) mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin (SACHS, SICHEL, B. 37, 1873). — Weiße Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 230°.

**3.6-Dichlor-2-amino-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 27)  $C_{13}H_{11}N_3Cl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$ . Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103° (GNEHM, BÄNZIGER, A. 296, 80).

**4-Brom-2-amino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$ . B. Bei kurzem Erwärmen einer alkoh. Lösung von 4-Brom-2-amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 27) mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig (J. MÜLLER, B. 42, 3697). — Weiße Blättchen (aus Eisessig). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser, Ligroin. Gibt mit roher (nitrose Gase enthaltender) konz. Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung, die beim Stehen oder bei Zusatz von Wasser verschwindet.

**5-Nitro-2-dimethylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 5-Nitro-2-dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 28) in essigsaurer Lösung und Phenylhydrazin (COHN, BLAU, M. 25, 369). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

**5-Nitro-2-acetamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Nitro-2-acetamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 28) und Phenylhydrazin (COHN, SPRINGER, M. 24, 97). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 229°.

**3-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) mit Phenylhydrazin im Autoklaven auf 160—170° oder mit Schwefelammonium unter Druck auf 100° (WALTHER,



*J. pr.* [2] 53, 458). — Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 162°. Fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Aceton.

**6-Nitro-3-amino-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 29)  $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . Rote Nadeln (aus verd. Aceton). F: 212° (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* 24, 8).

**6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29) und Phenylhydrazin (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* 24, 6). — Rote Krystalle (aus Aceton). F: 247°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol.

**4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ <sup>1)</sup>. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) mit Phenylhydrazin im Autoklaven auf 160—170° (WALTHER, *J. pr.* [2] 53, 461). Bei allmählichem Eintragen von ca. 26 g Phenylhydrazin in die heiße Lösung von 20 g 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29) in ca. 50 g Eisessig und 150 g Alkohol; man kocht noch 1/2 Stde. und filtriert heiß (W., KAUSCH, *J. pr.* [2] 56, 103). — Gelbe Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 175°; unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (W., K.). — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid 4-Acetamino-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (S. 401), beim Erhitzen mit Acetamid bis zum Sieden die Verbindung  $C_{15}H_{15}ON_3$  (s. u.) (W., K.).

Verbindung  $C_{15}H_{15}ON_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon mit 1 Mol.-Gew. Acetamid bis zum Sieden (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] 56, 104). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 155°.

Verbindung  $C_{17}H_{15}ON_3$ . *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon mit Acetessigester auf 120—130° (W., K., *J. pr.* [2] 56, 110). — Dunkelrote, metallglänzende Blättchen (aus Benzol). F: 195°.

**4-Methylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Methylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) in wäßriger oder essigsaurer Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 108026; *C.* 1900 I, 1114). — Fast farblose Nadeln. Schmilzt bei 170° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 190° klärt (ROTARSKI, *B.* 41, 1997).

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) mit Phenylhydrazin (KNÖFLER, BOESSNECK, *B.* 20, 3195). Durch Kochen einer Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] (Bd. XIV, S. 34) in Eisessig und Alkohol mit Phenylhydrazin (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 859). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (K., B.; U., F.). Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Alkohol (U., F.).

**4-Äthylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen einer Lösung von 4-Äthylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 36) in Alkohol und Eisessig mit Phenylhydrazin (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 858). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 160° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 182° klar wird (ROTARSKI, *B.* 41, 1997; vgl. BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 108026; *C.* 1900 I, 1114). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in siedendem Alkohol (U., F.).

**4-Methyläthylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 4-Methyläthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] (Bd. XIV, S. 36) in Eisessig und Alkohol mit Phenylhydrazin (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 862). — Braungelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

**4-Diäthylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Kochen einer Lösung von 4-Diäthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] (Bd. XIV, S. 37) in Eisessig und Alkohol mit Phenylhydrazin (U., F., *B.* 37, 861). — Gelbbraune Nadeln. F: 103°. Löslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

**4-Benzalamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erhitzt 3 g 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (s. o.) mit 1 g Benzaldehyd und wenig Alkohol 1/4 Stunde auf dem Wasserbade, löst dann in Benzol und fällt mit Ligroin (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] 56, 105). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + wenig Ligroin). F: 140°. Leicht löslich in Benzol.

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] gibt JANSE, *R.* 40, 287 für die Verbindung, dargestellt aus 4-Amino-benzaldehyd und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung, den Schmelzpunkt 156° an.

**N-[4-Phenylhydrazonomethyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim, Phenylhydrazon des N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxims**  $C_{20}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N( : O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N \leq O \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  s. Syst. No. 4194.

**4-Salicylal-amino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 400) und Salicylaldehyd (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] 56, 106). — Rote goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 173—174°. Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

**4-Acetamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Acetamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 38) und Phenylhydrazin (COHN, SPRINGER, *M.* 24, 89). — Rotgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 209°.

**4-Benzamino-benzaldehyd-phenylhydrazon (?)**  $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (?). *B.* Beim Schmelzen von 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäure (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] 56, 104). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160°.

**4-[ω-Allyl-thioureido]-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{18}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon, gelöst in Eisessig, und Allylsulfid auf dem Wasserbad (W., K., *J. pr.* [2] 56, 107). — Gelblichweiße Blättchen (aus Alkohol). F: 136°.

**4-[ω-Phenyl-thioureido]-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{18}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon, gelöst in Eisessig, und 1 Mol.-Gew. Phenylsulfid auf dem Wasserbad; man kocht mit Alkohol aus (W., K., *J. pr.* [2] 56, 106). — Gelblichweiße Krystalle. F: 220—221°.

**[N,N'-Thiocarbonyl-bis-(4-amino-benzaldehyd)]-bis-phenylhydrazon, Bis-phenylhydrazon des [N,N'-Bis-(4-formyl-phenyl)-thioharnstoffs]**  $C_{27}H_{24}N_6S = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CS$ . *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon mit 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 80—100° (W., K., *J. pr.* [2] 56, 108). — Gelbliche Nadeln (aus Pyridin). F: 220°. Unlöslich in den gewöhnlichen Solvenzien.

**2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 38)  $C_{15}H_{16}N_3Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$ . Gelbe Nadeln. F: 122°; leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol mit gelber Farbe (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 864).

**2-Nitro-4-amino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 39) in salzsaurer Lösung und salzsaurem Phenylhydrazin (SACHS, KEMPF, *B.* 35, 1235, 2705). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. — Färbt in konzentrierter wäßriger Lösung Wolle und Seide orange-bis erdbeerrot.

**3-Nitro-4-amino-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 39)  $C_{13}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . Rotbraune Tafeln. F: 202° (COHN, SPRINGER, *M.* 24, 93).

**3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 39)  $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Bordeauxrote Schuppen (aus Eisessig). F: 209° (C., Sp., *M.* 24, 91).

**6-Chlor-3-nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 40)  $C_{15}H_{15}O_2N_4Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ . Rotviolette Nadeln. F: 166°; leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol mit orangeroter Farbe, schwer in Alkohol und Äther (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 865).

**2,6-Dinitro-4-amino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{10}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von 2,6-Dinitro-4-amino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 40) mit Phenylhydrazin und Eisessig (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* 39, 2761). — Rotviolettstichige Krystalle (aus Eisessig). F: 250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigsäure, leicht in Eisessig und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

**4-Acetamino-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon**  $C_{17}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] 56, 103). — Gelbliche Nadeln (aus 20%igem Alkohol). F: 211°.

**2,4-Bis-acetamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{17}H_{15}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Das aus 2,4-Dinitro-benzaldehyd und Schwefelammonium erhaltliche Reduktionsprodukt  $C_7H_8ON_2$  (Bd. VII, S. 265) wird in das Diacetylderivat  $C_{11}H_{12}O_3N_2$  übergeführt und dieses mit Phenylhydrazin und Eisessig erwärmt (SACHS, KEMPF, *B.* 35,

2714). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unscharf und unter Zersetzung zwischen 246° und 252° (korr.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aceton, kaum in Benzol, Toluol, Xylol.

**2-Amino-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Das essigsäure Salz entsteht bei 1—2-stdg. Erwärmen von 2-Amino-acetophenon (Bd. XIV, S. 41) mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad; man zersetzt das essigsäure Salz durch Soda (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* 24, 2381). — Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 108°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin.

**4-Amino-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 4-Amino-acetophenon (Bd. XIV, S. 46) mit Phenylhydrazin in Alkohol (WEIL, *M.* 29, 907 Anm.). Beim Kochen von 4-Amino-acetophenon mit salzsäurem Phenylhydrazin in Alkohol in Gegenwart von sehr wenig Salzsäure (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 512). Beim Erhitzen von Methyl-[4-amino-phenyl]-ketazin (Bd. XIV, S. 47) mit salzsäurem Phenylhydrazin in Alkohol (KNÖPFER, *M.* 30, 37). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F.*: ca. 114° (K.), 112° (W.). Färbt sich bei öfterem Umkrystallisieren dunkel und verharzt dabei (W.). —  $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 207° (K.); zersetzt sich bei 205—207° (M.).

**4-Dimethylamino-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 4-Dimethylamino-acetophenon (Bd. XIV, S. 47) mit Phenylhydrazin in Alkohol (WEIL, *M.* 29, 907). — Lichtgelbe Krystalle (aus Methylalkohol + Wasser). *F.*: ca. 150°.

**4-[2.4.6-Trinitro-anilino]-acetophenon-phenylhydrazon, 4-Pikrylamino-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{14}O_6N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-[2.4.6-Trinitro-anilino]-acetophenon (Bd. XIV, S. 47) mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (WEDEKIND, *B.* 33, 432). — Schwarze Kryställchen (aus Eisessig oder Chloroform). *F.*: 218—219°.

**$\omega$ -Phenacetamino-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 55)  $C_{22}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 184—185° (ROBINSON, *Soc.* 95, 2170).

**4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, 4-Methylamino-m-toluylaldehyd-phenylhydrazon**<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] (Bd. XIV, S. 57) mit Phenylhydrazin in Eisessig und Alkohol (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 863). — Gelbe Nadeln. *F.*: 124°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

**4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, 4-Äthylamino-m-toluylaldehyd-phenylhydrazon**<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 57) und Phenylhydrazin (U., *F.*, *B.* 37, 864). — Gelbliche, zersetzliche Nadeln. *F.*: 95°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Ligroin.

**3-Aminomethyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, 3<sup>1</sup>-Amino-m-toluylaldehyd-phenylhydrazon**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von 3-Aminomethyl-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 58) in verd. Salzsäure mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin (DÜRING, *B.* 28, 603). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 253° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Chloroform.

**2 oder 6-Nitro-3-chloracetaminomethyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, 2 oder 6-Nitro-3<sup>1</sup>-chloracetamino-m-toluylaldehyd-phenylhydrazon**<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{15}O_3N_4Cl = C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Beim Eintragen von 2 oder 6-Nitro-3-chloracetaminomethyl-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 58) in essigsäure Phenylhydrazinlösung (EINHORN, GÖTTLER, *B.* 42, 4850). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 174°.

**4-Aminomethyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, 4<sup>1</sup>-Amino-p-toluylaldehyd-phenylhydrazon**<sup>2)</sup>  $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Versetzen der salzsäuren Lösung von 4-Aminomethyl-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 59) mit essigsäurem Phenylhydrazin (DÜRING, *B.* 28, 605). — Goldfarbige Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 278°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Wasser.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 297.

**2 - Nitro - 4 - chloracetaminomethyl - benzaldehyd - phenylhydrazon, 2 - Nitro-4<sup>1</sup> - chloracetamino - p - toluylaldehyd - phenylhydrazon<sup>1)</sup>**  $C_{18}H_{15}O_3N_4Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-4-chloracetaminomethyl-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 59) und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure auf dem Wasserbade (EINHORN, GÜTTLER, *B.* 42, 4847). — Granatrote Prismen (aus Alkohol). *F.*: 191—192° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigester, leicht in Methylalkohol, sehr leicht in Aceton.

**[x.x-Dinitro-x-anilino-phenyl]-aceton-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{19}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von [x.x-Dinitro-x-anilino-phenyl]-aceton (Bd. XIV, S. 62) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (JACKSON, MOORE, *Am.* 12, 180). — Rötlichbraune Schuppen (aus Alkohol). *F.*: 140°. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform und Aceton.

**$\alpha$  - Benamidino - isobutyrophenon - phenylhydrazon, Phenylhydrazon des N-[ $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-phenacyl]-benzamidins**  $C_{23}H_{24}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(NH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim längeren Erhitzen von N-[ $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-phenacyl]-benzamidin (Bd. XIV, S. 937) mit Phenylhydrazin (KUNCKELL, *B.* 34, 641). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 110°.

**2-Benzamino-zimtaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Benzamino-zimtaldehyd (Bd. XIV, S. 70) und Phenylhydrazin in Alkohol (REISSERT, *B.* 38, 3421). — Gelbe Stäbchen (aus Eisessig). *F.*: 183—184°. Leicht löslich in Aceton und siedendem Eisessig, ziemlich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform und Essigester, etwas schwerer in Benzol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Lösung in Eisessig ist rotgelb gefärbt.

**4-Dimethylamino-benzalaceton-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 72)  $C_{18}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Goldgelb schimmernde Täfelchen (aus Alkohol). *F.*: 165°; fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin (RUPE, STEBEL, *C.* 1906 II, 1324).

**3-Amino- $\alpha$ -methyl-zimtaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 73)  $C_{16}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 157° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 1249).

**4-Amino-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 81)  $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Gelbe Nadeln. *F.*: 169°; löslich in heißem Alkohol und Chloroform (DINGLINGER, *A.* 311, 147).

**4-Dimethylamino-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 82)  $C_{21}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Farblose Prismen. *F.*: 105° (MERCK, D. R. P. 167053; *C.* 1906 I, 720).

**4-Diäthylamino-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 83)  $C_{23}H_{25}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Öl (MERCK, D. R. P. 167053; *C.* 1906 I, 720).

**3,3'-Diamino-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 88)  $C_{19}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ . — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 183° (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 511).

**4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-phenylhydrazon, Phenylhydrazon des Michlerschen Ketons**  $C_{25}H_{26}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2$ . *B.* Bei kurzem Aufkochen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Bd. XIV, S. 89) in überschüssiger verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin (ZIEGLER, *B.* 20, 1111). Aus 15,1 g salzsaurem Auramin (Bd. XIV, S. 91) und 5,4 g Phenylhydrazin bei 160° im Ölbad (MÖHLAU, HEINZE, *B.* 35, 366). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol + Alkohol). *F.*: 174—175° (Z.), 174° (M., H.). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, leicht in Äther und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol (Z.). — Wird durch saure Oxydationsmittel grün gefärbt (Z.). Geht beim Übergießen mit konz. Salzsäure mit roter Farbe in Lösung; trägt man aber die Verbindung in konz. Salzsäure ein, so entsteht eine grüne Lösung (Z.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Natronlauge entstehen Anilin und Leukauramin (Bd. XIII, S. 307) (M., H.).

**Phenyl - [ $\alpha$ -amino-benzyl]-keton-phenylhydrazon, ms-Amino-desoxybenzoin-phenylhydrazon, Desylamin-phenylhydrazon**  $C_{20}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Desylamin (Bd. XIV, S. 103) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (PSCHORR, BRÜGGEMANN, *B.* 35, 2742). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 226—227° (korr.).

<sup>1)</sup> Bezeichnung der vom Namen „p-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 297.

**4'-Amino-4-methyl-benzophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 107)  $C_{30}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Braunrote Rhomben (aus Alkohol). F: 163° (LIMPRICHT, SAMIETZ, A. 286, 330).

**2-Amino-fluorenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 113)  $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \end{matrix}$ . Goldgelbe Krystalldrüsen (aus Alkohol). Sintert bei 138°, schmilzt bei ca. 148° (korr.) (DIELS, B. 34, 1765).

**$\omega$ -[4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon-phenylhydrazon, 4-Dimethylamino-chalkon-phenylhydrazon<sup>1)</sup>** (vgl. Bd. XIV, S. 115)  $C_{23}H_{23}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Schwach hellgrüne Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 127—128°; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton; farblos löslich in Salzsäure; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine tiefgrüne, beim Verdünnen mit Wasser rot, dann orange werdende Lösung (RUPE, PORAI-KOSCHTIZ, C. 1906 II, 1761).

**Phenylhydrazon des 4,4''-Bis-dimethylamino-4-formyl-triphenylmethans, 4-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyd-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 124)  $C_{30}H_{32}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . F: 225° (LÖW, A. 231, 381).

**4-Dimethylamino-o-chinon-phenylhydrazon-(1)**  $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3[N(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu 2-Oxy-4-dimethylamino-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2185.

**Amino-chinon-imid-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 2,4-Diamino-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**Amino-methyl-chinon-imid-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 4,6-Diamino-3-methyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**Amino-dimethyl-chinon-imid-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H(CH_3)_2(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu die Artikel Diamino-dimethyl-azobenzol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H(CH_3)_2(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**7-Anilino-naphthochinon-(1,2)-phenylimid-(2)-phenylhydrazon-(1)**  $C_{28}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(NH \cdot C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu 1-Benzolazo-N,N'-diphenyl-naphthylendiamin-(2,7)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(NH \cdot C_6H_5)_2$ , Syst. No. 2183.

**Acetamino-naphthochinon-mono-phenylhydrazon**  $C_{18}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 2-Benzolazo-4-acetamino-naphthol-(1) und 4-Benzolazo-8-acetamino-naphthol-(1)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2185.

**4,4'-Bis-dimethylamino-benzil-bis-phenylhydrazon, 4,4'-Bis-dimethylamino-benzil-osazon**  $C_{30}H_{32}N_6 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)]_2$ . B. Beim Kochen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzil (Bd. XIV, S. 174) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Eisessig (STAUDINGER, STOCKMANN, B. 42, 3496). — Rotgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 259—260°.

**Amino-phenyl-naphthochinon-imid-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_4(C_6H_5)(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 4-Benzolazo-2-phenyl-naphthylendiamin-(1,3)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4(C_6H_5)(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**2-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-chinon-phenylhydrazon-(1)**  $C_{29}H_{30}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(:O) \cdot CH [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . Vgl. hierzu 6-Benzolazo-4,4''-bis-dimethylamino-3-oxy-triphenylmethan, Syst. No. 2185.

**Mono-phenylhydrazon des 1,2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzols**  $C_{30}H_{30}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 1,2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (Bd. XIV, S. 228) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure auf 100° (GUYOT, FIGNET, C. r. 146, 986; G., HALLER, A. ch. [8] 19, 350). — Gelbe Krystalle. F: 194° (G., P.; G., H.). Löslich in Eisessig und verd. Mineralsäuren mit schön roter Farbe (G., H.).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

**Mono-phenylhydrazon des 1-[4-Dimethylamino-benzoyl]-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzols** (vgl. Bd. XIV, S. 229)  $C_{32}H_{34}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2H_5)_2$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_4 \cdot N(CH_2H_5)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . F: 170° (GUYOT, PIGNET, *C. r.* 146, 987).

**2-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthochinon-(1,4)-phenylhydrazon-(1)**  $C_{33}H_{32}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(:O) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . Vgl. hierzu Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1-benzolazo-4-oxy-naphthyl-(2)]-methan, Syst. No. 2185.

**5-Acetamino-2-oxy-acetophenon-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 5-Acetamino-2-oxy-acetophenon (Bd. XIV, S. 235) mit überschüssigem Phenylhydrazin (KUNCKELL, *B.* 34, 125). — Gelbliche Nadeln. F: 207°. Leicht zersetzlich.

**5-Acetamino-2-äthoxy-acetophenon-phenylhydrazon** (vgl. Bd. XIV, S. 235)  $C_{18}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Braungelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 180° (K., *B.* 34, 127).

**4-Amino-ω-oxy-acetophenon-phenylhydrazon, 4-Amino-benzoylcarbinol-phenylhydrazon**  $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Amino-benzoylcarbinol (Bd. XIV, S. 236) mit Phenylhydrazin (K., *B.* 33, 2647). — Gelbe Nadeln. F: 199°.

**4-Acetamino-ω-oxy-acetophenon-phenylhydrazon, 4-Acetamino-benzoylcarbinol-phenylhydrazon**  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 4-Acetamino-ω-oxy-acetophenon (Bd. XIV, S. 236) mit Phenylhydrazin (K., *B.* 33, 2646). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223°.

**2-Amino-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 2-Amino-vanillin-phenylhydrazon**<sup>1)</sup> (vgl. Bd. XIV, S. 252)  $C_{14}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165°; löslich in Äther, heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser (SUMULEANU, *C.* 1903 II, 31).

**5.6-Dioxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon-phenylhydrazon-(9 oder 10)**, „N-Benzoyl-apomorphinchinon“-mono-phenylhydrazon  $C_{30}H_{25}O_4N_3 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2](HO)_2C_{12}H_5 \begin{smallmatrix} C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ CO \end{smallmatrix}$ . Vgl. hierzu 10 oder 9-Benzolazo-5.6.9- oder -5.6.10-trioxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthren  $[C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2](HO)_2C_{12}H_5 \begin{smallmatrix} C : N : N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ C \cdot OH \end{smallmatrix}$ , Syst. No. 2185.

**5.6-Dibenzoyloxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon-phenylhydrazon-(9 oder 10)**, „Tribenzoylapomorphinchinon“-mono-phenylhydrazon  $C_{44}H_{33}O_6N_3 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2](C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{12}H_5 \begin{smallmatrix} C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ CO \end{smallmatrix}$ . Vgl. hierzu 10 oder 9-Benzolazo-9 oder 10-oxy-5.6-dibenzoyloxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthren, Syst. No. 2185.

**[d-Glykosamin]-diphenylhydrazon**  $C_{18}H_{23}O_4N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot CH(NH_2) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Man versetzt die Lösung von salzsaurem d-Glykosamin (Bd. IV, S. 328) in wenig Wasser mit der äquivalenten Menge absolut-äthylalkoholischer Kalilauge, leitet Kohlendioxyd ein, fügt etwas gegluhtes Kaliumcarbonat zu und versetzt die abgessene alkoholische Lösung mit einer der verwendeten Menge Glykosamin gleichen Menge N,N-Diphenylhydrazin (BREUER, *B.* 31, 2199). — Farblose Nadeln. Bräunt sich oberhalb 140° und schmilzt unter Zersetzung bei 162°. Nicht unzersetzt umkrystallisierbar.

**Verbindung  $C_{12}H_{14}O_3N_2$  aus Phenylhydrazin und Glykosamin-N-carbonsäure-äthylester** s. S. 117.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Vanillin“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 247.

**3.5-Dioxy-6-methoxy-1-[ $\beta$ -(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon-phenylhydrazon** (9 oder 10), „N-Benzoyl-morphothebainchinon“-mono-phenylhydrazon  $C_{31}H_{27}O_5N_3 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2](CH_3 \cdot O)(HO)_2C_{12}H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow CO \end{smallmatrix}$ . Vgl. hierzu 10 oder 9-Benzolazo-3.5.9- oder 3.5.10-trioxy-6-methoxy-1-[ $\beta$ -(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthren  $[C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2](CH_3 \cdot O)(HO)_2C_{12}H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow C:N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \searrow C \cdot OH \end{smallmatrix}$ , Syst. No. 2185.

**6-Methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-[ $\beta$ -(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon-phenylhydrazon** (9 oder 10), „Tribenzoylmorphothebainchinon“-mono-phenylhydrazon  $C_{45}H_{35}O_7N_3 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2](C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2(CH_3 \cdot O)C_{12}H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow CO \end{smallmatrix}$ . Vgl. hierzu 10 oder 9-Benzolazo-9 oder 10-oxy-6-methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-[ $\beta$ -(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthren  $[C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2](C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2(CH_3 \cdot O)C_{12}H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow C:N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \searrow C \cdot OH \end{smallmatrix}$ , Syst. No. 2185.

**Anilinoessigsäure-[ $\alpha$ -phenyl-hydrazid],  $\alpha$ -[N-Phenyl-glycyl]-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Das Sulfat entsteht beim Kochen von  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[N-phenyl-glycyl]-phenylhydrazin (s. u.) mit sehr verd. Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol (WIDMAN, B. 26, 946; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16; RUPE, HEBERLEIN, ROESLER, A. 301, 83). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160° (W., B. 26, 947), 153—154° (Ru., H., ROE.). Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol (W., *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16). — Beim Kochen mit reiner Ameisensäure entsteht 1.4-Diphenyl-6-oxo-1.2.4-triazin-tetrahydrid  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N = CH \begin{smallmatrix} \downarrow \\ OC \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3872) (W., B. 26, 2616; *Öf. Sv.* 1895, 25).

**Anilinoessigsäure-[ $\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid],  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[N-phenyl-glycyl]-phenylhydrazin**  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 10 Tln.  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -chloracetyl-phenylhydrazin (S. 246) mit 8.5 Tln. Anilin auf 100° (WIDMAN, B. 26, 945; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16) oder über freier Flamme (RUPE, HEBERLEIN, ROESLER, A. 301, 82). — Prismen (aus Äther). F: 141° (W.; Ru., H., ROE.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther (W.). Liefert beim Kochen mit sehr verd. Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol  $\alpha$ -[N-Phenyl-glycyl]-phenylhydrazin (s. o.) (W.; Ru., H., ROE.).

**Phenylnitrosaminoessigsäure-[ $\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid],  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[N-nitroso-N-phenyl-glycyl]-phenylhydrazin**  $C_{16}H_{16}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NO$ . B. Aus  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[N-phenyl-glycyl]-phenylhydrazin (s. o.) und Natriumnitrit in alkoholisch-salzsaurer Lösung (RUPE, HEBERLEIN, ROESLER, A. 301, 83). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

**1-Phenyl-1-[N-phenyl-glycyl]-semicarbazid**  $C_{15}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-1-chloracetyl-semicarbazid (S. 305) mit Anilin (WIDMAN, B. 29, 1948). — Kügelchen (aus Alkohol). F: 202°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

**Hippursäure-phenylhydrazid,  $\beta$ -Hippuryl-phenylhydrazin**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Bei kurzem Stehen äquimolekularer Mengen Hippurazid (Bd. IX, S. 247) und Phenylhydrazin, gelöst in Äther (CURTIUS, J. pr. [2] 52, 248). — Blättchen oder Nadeln (aus heißem Alkohol). Sintert bei 173° und schmilzt bei 182,5°. Destilliert, rasch erhitzt, fast unzersetzt. Fast unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem.

**$\omega$ -Phenyl-ureidoessigsäure-phenylhydrazid, Anilinoformyl-glycin-phenylhydrazid,  $\omega$ -Phenyl-hydantoinsäure-phenylhydrazid**  $C_{15}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Anilinoformyl-glycin-azid (Bd. XII, S. 361) und Phenylhydrazin in Äther (CURTIUS, LENHARD, J. pr. [2] 70, 251). — Blättchen (aus sehr viel absol. Alkohol). F: 227°. Fast unlöslich in heißem Wasser, Aceton, Benzol und Chloroform.

**Anilinoformyl-glycyl-glycin-phenylhydrazid**  $C_{17}H_{19}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot [CO \cdot CH_2 \cdot NH]_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Anilinoformyl-glycyl-glycin-azid (Bd. XII, S. 361) und

Phenylhydrazin in Äther (C., L., *J. pr.* [2] 70, 257). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 139° (Zers.). Unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform.

**Hippursäure- $[\beta$ -acetyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -hippuryl-phenylhydrazin**  $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Hippuryl-phenylhydrazin (S. 406) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 250). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 155°. Unlöslich in Äther, löslich in Wasser und Alkohol.

**2-Amino-benzoessäure- $[\alpha$ -phenyl-hydrazid], Anthranilsäure- $[\alpha$ -phenyl-hydrazid],  $\alpha$ -[2-Amino-benzoyl]-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[2-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin (S. 254) durch Zinnchlorür und Salzsäure, oder besser durch Zerlegung des  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[2-amino-benzoyl]-phenylhydrazins (s. u.) mit Salzsäure (D: 1,050) (RUPE, ROESLER, A. 301, 91). — Nadeln (aus Wasser). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und heißem Wasser. — Liefert mit Phosgen die Verbindung 
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot CO \\ | \\ OC \cdot C_6H_4 \cdot NH \end{array}$$
 (Syst. No. 3888). —  $C_{13}H_{13}ON_3 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadelchen. Nicht sehr beständig.

**2-Benzalamino-benzoessäure- $[\beta$ -benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazid], Benzalanthranilsäure- $[\beta$ -benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{27}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(N \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Kochen von  $\alpha$ -[2-Amino-benzoyl]-phenylhydrazin (s. o.) mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung (RÜ., ROE., A. 301, 92). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Benzol, heißem Alkohol und Eisessig.

**2-Amino-benzoessäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid], Anthranilsäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid],  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[2-amino-benzoyl]-phenylhydrazin**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[2-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin (S. 254) mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung (RÜ., ROE., A. 301, 90). — Nadeln (aus Wasser). F: 140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,050) entsteht  $\alpha$ -[2-Amino-benzoyl]-phenylhydrazin (s. o.).

**2-Benzalamino-benzoessäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid], Benzalanthranilsäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{22}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[2-amino-benzoyl]-phenylhydrazin (s. o.), gelöst in verd. Salzsäure, und Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat (RÜ., ROE., A. 301, 90). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 175—177°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol.

**2-Acetamino-benzoessäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid], N-Acetyl-anthranilsäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{17}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -[2-Amino-benzoyl]-phenylhydrazin (s. o.) oder aus  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[2-amino-benzoyl]-phenylhydrazin (s. o.) und Essigsäureanhydrid (RÜ., ROE., A. 301, 93). — Blättchen. F: 195—196°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und Eisessig.

**2-Amino-benzoessäure- $[\beta$ -phenyl-hydrazid], Anthranilsäure- $[\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\beta$ -[2-Amino-benzoyl]-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Isatosäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{array}{c} CO \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \cdot CO \end{array}$  (Syst. No. 4298) mit Phenylhydrazin (v. MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 21). Durch Reduktion von  $\beta$ -[2-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin (S. 257) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder besser mit alkoh. Schwefelammonium (KÖNIG, REISSERT, B. 32, 786). — Farblose Nadeln. F: 170° (v. M., B.). Schwer löslich in Chloroform, sehr wenig in Äther (v. M., B.). — Gibt in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit unter Kühlung versetzt ein unbeständiges Produkt, das beim Erwärmen mit Alkohol unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd 1-Phenyl-indazonon  $C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_6H_5) \end{array} NH$  (Syst. No. 3567) und geringe Mengen Anilino-oxo-benzo-1.2.3-triazin-dihydrid  $C_6H_4 \begin{array}{c} CO \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = N \end{array}$  (Syst. No. 3876) liefert (K., R.; vgl. THODE, *J. pr.* [2] 60, 103).

**2-Benzamino-benzoessäure- $[\beta$ -phenyl-hydrazid], N-Benzoyl-anthranilsäure- $[\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{22}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus „Benzoylanthranil“  $C_6H_4 \begin{array}{c} CO \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = C \cdot C_6H_5 \end{array}$  (Syst. No. 4283) und Phenylhydrazin bei 200° (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, B. 35, 3485). — Nadeln (aus Toluol). F: 195°.

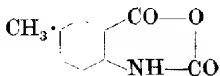


[N.N'-Malonyl-bis-(2-amino-benzoesäure)]-bis-phenylhydrazid, [N.N'-Malonyl-di-anthranilsäure]-bis-phenylhydrazid  $C_{29}H_{26}O_4N_6 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$ . B. Aus N.N'-Malonyl-bis-[2-amino-benzoesäure] (Bd. XIV, S. 344) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin (v. POLLACK, *M.* **26**, 332). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb  $360^\circ$ .

3-Amino-benzoesäure-phenylhydrazid,  $\beta$ -[3-Amino-benzoyl]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Bei 1-stdg. Erwärmen von Phenylhydrazin mit 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) auf  $160-170^\circ$  (PELLIZZARI, *G.* **16**, 200). — Schuppen (aus Wasser). F:  $151^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien.

[N.N'-Malonyl-bis-(4-amino-benzoesäure)]-bis-phenylhydrazid  $C_{29}H_{26}O_4N_6 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$ . B. Aus N.N'-Malonyl-bis-[4-amino-benzoesäure] (Bd. XIV, S. 433) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin (v. POLLACK, *M.* **26**, 332). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb  $360^\circ$ .

6-Amino-3-methyl-benzoesäure-[ $\alpha$ -phenyl-hydrazid],  $\alpha$ -[6-Amino-3-methyl-benzoyl]-phenylhydrazin  $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Beim gelinden Erwärmen von Methylisatosäureanhydrid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4298) mit Phenylhydrazin (PANAOTOVIĆ, *J. pr.* [2] **33**, 68). — Säulen (aus Chloroform). F:  $198^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in siedendem Alkohol und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.



Aminooxalessigsäure-phenylhydrazon  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CO_2H) : C(NH_2) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  s. S. 409.

$\alpha$ -Anilino- $\beta,\gamma,\delta,\epsilon,\zeta$ -pentaoxy-önanthsäure-phenylhydrazid  $C_{19}H_{25}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

a) Konfigurativ der d-Glykose entsprechenden Form. B. Man löst [d-Glykose]-anil-hydrocyanid (Bd. XII, S. 515) in kalter 50%iger Natronlauge, säuert nach einigen Stunden mit Essigsäure an und erwärmt mit Phenylhydrazin (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* **27**, 1290). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F:  $210^\circ$ .

b) Konfigurativ der d-Galaktose entsprechenden Form. B. Man löst [d-Galaktose]-anil-hydrocyanid (Bd. XII, S. 515) in kalter 50%iger Natronlauge, säuert nach einigen Stunden mit Essigsäure an und erwärmt mit Phenylhydrazin (v. M., PL., STR., *B.* **27**, 1290). — F:  $203^\circ$ .

$\alpha$ -p-Toluidino- $\beta,\gamma,\delta,\epsilon,\zeta$ -pentaoxy-önanthsäure-phenylhydrazid  $C_{20}H_{27}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

a) Konfigurativ der d-Glykose entsprechenden Form. B. Man löst [d-Glykose]-p-tolyimid-hydrocyanid (Bd. XII, S. 968) in kalter 50%iger Natronlauge, säuert nach einigen Stunden mit Essigsäure an und erwärmt mit Phenylhydrazin (v. M., PL., STR., *B.* **27**, 1290). — Platten (aus 50%iger Essigsäure). F:  $211-212^\circ$ .

b) Konfigurativ der d-Galaktose entsprechenden Form. B. Man löst [d-Galaktose]-p-tolyimid-hydrocyanid (Bd. XII, S. 969) in kalter 50%iger Natronlauge, säuert nach einigen Stunden mit Essigsäure an und erwärmt mit Phenylhydrazin (v. M., PL., STR., *B.* **27**, 1290). — F:  $206^\circ$ .

2-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon, N-Anilinoformyl-isatinsäure-phenylhydrazon bzw. 3-Phenyl-4-phenylhydrazino-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)<sup>1)</sup>  $C_{21}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot N \cdot C_6H_5$ . B. Bei  $1/2$ -stdg. Stehen einer alkoh. Lösung von N-Anilinoformyl-isatin (Syst. No. 3206) mit Phenylhydrazin (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 291). — F:  $193^\circ$ .

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von REISSERT.

**Phenylhydrazon einer Amino-formyl-benzoesäure (?)**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5(NH_2) \cdot CO_2H(?)$ . *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die aus 2-Amino-benzoesäure, Chloroform und Kalilauge entstehende Amino-formyl-benzoesäure (?) (Bd. XIV, S. 653) (ELLIOTT, *Soc.* 77, 214). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 230°. —  $Ba(C_{14}H_{12}O_2N_3)_2$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. —  $AgC_{14}H_{12}O_2N_3$ . Hellgelber Niederschlag.

**$\alpha(?)$ -Anilino- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-phenylhydrazon**  $C_{22}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H(?)$ . *B.* Aus  $\alpha(?)$ -Anilino- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (Bd. XIV, S. 656) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Soda (BOUGAULT, *A. ch.* [8] 15, 510). — *F.*: 151°. Schwer löslich in Äther und Benzol, etwas leichter in Alkohol, vor allem in Aceton. Die Lösungen zersetzen sich rasch an der Luft.

**$\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon** (Phenylhydrazon des Benzalanilin-Acetessigsäureäthylesters)  $C_{25}H_{27}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht in 2 Formen bei Einw. von Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) auf Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon (S. 344) in Benzollösung; man fällt durch Zusatz von Ligroin zum Reaktionsprodukt die niedriger schmelzende Form aus; aus der Mutterlauge scheidet sich allmählich die höherschmelzende Form ab (BERTINI, *G.* 29 II, 28).

a) Niedrigerschmelzende Form. Weißes, amorphes, sandiges Pulver (aus Chloroform durch Ligroin). *F.*: 79—80° (Zers.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform. Unlöslich in Alkalien. Zersetzt sich beim Erwärmen mit verd. Salzsäure. Geht beim längeren Erhitzen mit Ligroin in sein Isomeres über.

b) Höherschmelzende Form. Weiße krystallinische Masse (aus Alkohol). *F.*: 138° bis 139° (Zers.). Etwas leichter löslich in Benzol und Ligroin.

**3,6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-phenylhydrazid, 3,6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-phenylhydrazid**  $C_{22}H_{19}O_2N_3Cl_2 = C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  bzw. desmotrope Formen (vgl. die Bd. XIV, S. 663 angeführten Derivate der 3,6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure). *B.* Beim Erwärmen von Essigsäure-[3,6-dichlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (Bd. XIV, S. 663) und Phenylhydrazinhydrochlorid in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbade (SEVERIN, *Bl.* [3] 25, 508). — Weiße Plättchen (aus Alkohol). *F.*: 196°. Löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

**Aminooxaleessigsäure-phenylhydrazon**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CO_2H) : C(NH_2) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(NH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln einer gut gekühlten alkalischen Lösung von Bis-phenylhydrazono-bernsteinsäure (S. 383) mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung der Lösung; man gießt die Flüssigkeit in verd. Schwefelsäure, welche schweflige Säure enthält (TAFEL, *B.* 20, 245). — Weißer Niederschlag. Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (T.). Unbeständig (T.). Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von 1-Phenyl-5-oxo-4-imino-pyrazolidin-carbonsäure-(3) bzw. 1-Phenyl-5-oxo-4-amino-pyrazolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3697) (T.; KNORR, Privatmitteilung).

**Benzaminooxaleessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzamino-oxaleessigsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 261) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (W. WISLICENUS, *B.* 24, 1260). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 133—134°. — Beim Kochen mit Eisessig entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-benzimino-pyrazolidin-carbonsäure-(3)-äthylester bzw. 1-Phenyl-5-oxo-4-benzamino-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3697).

**$\alpha$ -Phenylhydrazono- $\gamma$ -amino-butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure**  $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Zugabe von Phenylhydrazinhydrochlorid zu einer 2—3 Tage alten wäßrigen Lösung von brenztraubensaurem Ammonium (Bd. III, S. 608) (DE JONG, *R.* 23, 144). Man behandelt brenztraubensaures Ammonium mit alkoh. Ammoniak und läßt auf das hierbei entstehende Zersetzungsprodukt Phenylhydrazinhydrochlorid einwirken (DE J.). — Nadeln (aus siedendem Wasser), die 1 Mol.  $H_2O$  enthalten. *F.*: 156° (Zers.). Schwer löslich in der Kälte in Wasser, Alkohol, Äther, leicht in Mineralsäuren und Alkalien. — Verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,14) in 1-Phenyl-6-oxo-5-methyl-pyridazindihydrid-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696). —  $KC_{12}H_{14}O_4N_3 + 4 H_2O$ . Rote Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -phenylhydrazono- $\gamma$ -[4-acetamino-phenyl]-buttersäure-äthylester** (Benzolazo-[4-acetamino-benzoylbrenztraubensäure-äthylester])  $C_{20}H_{19}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Acetamino-benzoylbrenz-

traubensäure-äthylester (Bd. XIV, S. 670), gelöst in wäbr. Alkohol und wäbr. Benzoldiazoniumchloridlösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* 36, 2698). — Braunrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig, weniger gut in Äther, unlöslich in Ligroin.

**$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[4-dimethylamino-phenyl]-acetessigsäure-methylester-phenylhydrazon**  $C_{19}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(OH) \cdot (CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[4-dimethylamino-phenyl]-acetessigsäure-methylester (Bd. XIV, S. 674) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* 148, 848). — F: 106°.

**$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[4-diäthylamino-phenyl]-acetessigsäure-methylester-phenylhydrazon**  $C_{21}H_{27}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(OH) \cdot (CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[4-diäthylamino-phenyl]-acetessigsäure-methylester (Bd. XIV, S. 674) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (G., B., *C. r.* 148, 848). — F: 153°.

**Amino-chinon-sulfonsäure-imid-phenylhydrazon**  $C_{12}H_{12}O_3N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(SO_3H)(NH_2)(NH) \cdot NH$ . Vgl. hierzu 4.6-Diamino-azobenzol-sulfonsäure-(3)  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4(SO_3H)(NH_2)_2$ , Syst. No. 2187.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-hydroxylaminen.*

**Phenylhydrazon des 2-Hydroxylamino-2-methyl-pentanons-(4), Methyl- $[\beta$ -hydroxylamino-isobutyl]-keton-phenylhydrazon**, „Diacetonhydroxylamin“-phenylhydrazon  $C_{12}H_{18}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Beim Versetzen einer wäbr. Lösung von „Diacetonhydroxylamin“ (Bd. IV, S. 541) mit Phenylhydrazin in Essigsäure (HARRIES, FERRARI, *B.* 36, 656). — Farblose Blätter (aus Benzol). F: 120°.  $Kp_{10}$ : 140—150° (Zers.). Etwas löslich in Wasser und in kalten organischen Solvenzien; kaum löslich in kalter Natronlauge. Beim Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd färbt sich die Chloroformlösung blau. — Oxalat. F: 135°.

**Phenylhydrazon des 2.6-Bis-hydroxylamino-2.6-dimethyl-heptanons-(4), Bis- $[\beta$ -hydroxylamino-isobutyl]-keton-phenylhydrazon**, „Triacetondihydroxylamin“-phenylhydrazon  $C_{15}H_{26}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH]_2$ . *B.* Aus „Triacetondihydroxylamin“ (Bd. IV, S. 541) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HARRIES, FERRARI, *B.* 36, 657). — Mikrokristallinisches Pulver. F: 152°.

**2-Hydroxylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon**  $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. BUHLMANN, Dissertation [München 1902], S. 67; BAMBERGER, *B.* 42, 1670. — *B.* Aus „Agnotobenzaldehyd“ (S. 44) und Phenylhydrazin in Pyridin, neben 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (BAMBERGER, *B.* 39, 4264). Man versetzt Anthranil (Syst. No. 4195) mit etwas über 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und schüttelt dann mit Eisessig (BUHLMANN, EINHORN, *B.* 34, 3792). — Dunkelstrohgelbe flache Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 158,5—159° (BA., *B.* 39, 4264), 163° (EINHORN, vgl. *B.* 39, 4264 Anm. 1). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, weniger in kaltem Alkohol und Äther, schwer in Benzol (Br., Er.). — Geht bei der trockenen Destillation oder beim Kochen mit Eisessig in 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 399) über (Br., Er.).

**N-[4-Phenylhydrazonomethyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{20}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} \text{O} \text{---} CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  s. Syst. No. 4194.

**$\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -phenyl-butyrophanon-phenylhydrazon**, Phenylhydrazon des Dypnonhydroxylamins  $C_{22}H_{23}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus Dypnonhydroxylamin (S. 47) und essigsauerm Phenylhydrazin (HARRIES, GOLTNITZ, *A.* 330, 231). — Fast farbloses mikrokristallinisches Produkt (aus Alkohol). F: 125—126°.

*Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen Oxy-hydrazinen, Oxo-hydrazinen, Hydrazino-carbonsäuren usw.*

**$\alpha\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin,  $N\alpha \cdot N\alpha'$ -Diphenyl-äthylendihydrazin**  $C_{14}H_{18}N_4 = [C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2]_2$ . *B.* Man läßt gepulvertes, trocknes (aus 60 g Phenylhydrazin bereitetes) Natriumphenylhydrazin mit 200 cem Benzol und 32 g Äthylenbromid bei 0°

stehen, erhitzt nach 12 Stunden zum Kochen und schüttelt den farblos gewordenen Kolbeninhalt erst mit Wasser und dann mit verd. Salzsäure; die saure Lösung verdünnt man mit viel Wasser und fällt durch Natronlauge das  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin (MICHAELIS, BURCHARD, A. 254, 116). — Farblose Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, A. 254, 118; Z. Kr. 19, 635; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 246). F: 90,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther. — Reduziert FEHLINGSche Lösung allmählich und erst in der Wärme. Liefert mit salpetriger Säure N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (Bd. XII, S. 584). —  $C_{14}H_{18}N_4 + 2 HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 212° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. —  $C_{14}H_{18}N_4 + 2 HNO_3$ . Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 172–173° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. —  $C_{14}H_{18}N_4 + H_2SO_4$ . Nadeln (aus wäbr. Alkohol). — Oxalat  $C_{14}H_{18}N_4 + C_2H_2O_4$ . Nadeln. Schmilzt bei 183° unter Zersetzung.

$\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis- $[\beta$ -äthyliden-phenylhydrazin],  $N\alpha.N\alpha'$ -Diphenyl-N $\beta$ .N $\beta'$ -di-äthyliden-äthylendihydrazin  $C_{18}H_{22}N_4 = [C_6H_5 \cdot N(N:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2]_2$ . B. Beim Versetzen der alkoh. Lösung von  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin mit Acetaldehyd (MICHAELIS, BURCHARD, A. 254, 126). — Farblose Nadeln. F: 83°.

$N\alpha.N\alpha'$ -Diphenyl-N $\beta$ -isopropyliden-äthylendihydrazin  $C_{17}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot N[N: C(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . B. Bei längerem Kochen einer alkoh. Lösung von  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin mit Aceton (M., B., A. 254, 127). — Farblose Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 71–72°.

$\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis- $[\beta$ -benzal-phenylhydrazin],  $N\alpha.N\alpha'$ -Diphenyl-N $\beta$ .N $\beta'$ -dibenzal-äthylendihydrazin  $C_{28}H_{26}N_4 = [CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5]_2$ . B. Beim Versetzen der alkoh. Lösung von  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin mit Benzaldehyd (M., B., A. 254, 126). — Nadeln (aus Eisessig). F: 194,5°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

$\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis- $[\beta$ -(methyl-phenyl-methylen)-phenylhydrazin],  $N\alpha.N\alpha'$ -Diphenyl-N $\beta$ .N $\beta'$ -bis- $[\text{methyl-phenyl-methylen}]$ -äthylendihydrazin  $C_{30}H_{30}N_4 = [CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N: C(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$ . B. Beim Erwärmen von  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin mit Acetophenon bis zum Sieden des Acetophenons (M., B., A. 254, 128). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117–118°.

$\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis- $[\beta$ -acetyl-phenylhydrazin],  $N\alpha.N\alpha'$ -Diphenyl-N $\beta$ .N $\beta'$ -diacetyl-äthylendihydrazin  $C_{18}H_{22}O_2N_4 = [CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . B. Beim Übergießen von  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (M., B., A. 254, 121; M., D.R.P. 51964; *Frül.* 2, 531). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 222°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, unlöslich in Äther.

N $\beta$ .N $\beta'$ -Diphenyl-N $\beta$ .N $\beta'$ -äthylen-di-succinhydrizidsäure, N $\beta$ .N $\beta'$ -Äthylen-bis-[N $\beta$ -phenyl-succinhydrizidsäure]  $C_{22}H_{26}O_6N_4 = [CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$ . B. Beim Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin mit 2 Mol.-Gew. Bernstein-säureanhydrid in Alkohol (M., B., A. 254, 122; M., D.R.P. 51964; *Frül.* 2, 531). — Weiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 203°. Mäßig löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. —  $PbC_{22}H_{24}O_6N_4$ . Krystallpulver (aus viel heißem Wasser).

$N\alpha.N\alpha'$ -Diphenyl-N $\beta$ -anilinothioformyl-äthylendihydrazin, 1- $[\beta$ -( $\alpha$ -Phenylhydrazino)-äthyl]-1,4-diphenyl-thiosemicarbazid  $C_{21}H_{22}N_5S = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenfö (M., B., A. 254, 125). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 164,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

$\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis- $[\beta$ -carbomethoxy-phenylhydrazin],  $N\alpha.N\alpha'$ -Diphenyl-N $\beta$ .N $\beta'$ -di-carbomethoxy-äthylendihydrazin,  $\omega,\omega'$ -Diphenyl- $\omega,\omega'$ -äthylen-di-carbazinsäure-dimethylester,  $\omega,\omega'$ -Äthylen-bis- $[\omega$ -phenyl-carbazinsäure-methylester]  $C_{15}H_{22}O_4N_4 = [CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) in wasserfreiem Äther (HIRSCHMANN, A. 310, 159). — Weiße Krystallblättchen (aus heißem Alkohol). F: 176–177°.

$\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis- $[\beta$ -carbäthoxy-phenylhydrazin],  $N\alpha.N\alpha'$ -Diphenyl-N $\beta$ .N $\beta'$ -di-carbäthoxy-äthylendihydrazin,  $\omega,\omega'$ -Diphenyl- $\omega,\omega'$ -äthylen-di-carbazinsäure-di-äthylester,  $\omega,\omega'$ -Äthylen-bis- $[\omega$ -phenyl-carbazinsäure-äthylester]  $C_{20}H_{26}O_4N_4 = [CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin und Chlorameisensäureäthylester in wasserfreiem Äther (H., A. 310, 158). — Weiße Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 170–171°. Unlöslich in Äther und Petroläther, löslich in Benzol und heißem Alkohol. — Wird weder von wässriger noch alkoholischer Kalilauge verseift.

1,1'-Äthylen-bis-[1-phenyl-semicarbazid]  $C_{16}H_{20}O_2N_6 = [CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$ . B. Durch Einw. von Kaliumcyanat auf eine wäbr. Lösung von salzsaurem  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin (H., A. 310, 158). — Weiße Krystalle (aus siedendem

Alkohol). F: 237,5°. — Acetat  $C_{16}H_{20}O_2N_6 + 2C_2H_4O_2$ . Harte Kryställchen, die beim Erhitzen Essigsäure verlieren.

1.1'-Äthylen-bis-[1.4-diphenyl-semicarbazid]  $C_{28}H_{28}O_2N_6 = [-CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ . B. Bei schwachem Erwärmen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin in äther. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (H., A. 310, 157). — Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 207—208°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1.1'-Äthylen-bis-[1.4-diphenyl-thiosemicarbazid]  $C_{28}H_{28}N_6S_2 = [-CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ . B. Beim Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin mit überschüssigem Phenylsenfö (MICHAELIS, BURCHARD, A. 254, 126). — Krystallpulver. F: 194,5°.

$\beta,\beta'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin, N $\beta$ .N $\beta'$ -Diphenyl-äthylendihydrazin  $C_{14}H_{18}N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2]_2$ . B. Durch Reduktion von  $[\beta$ -Phenyl-hydrazino]-acetaldehyd-phenylhydrazon (s. u.) mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (FREER, Am. 21, 60). — Weiße Nadeln. F: 100°.

$\beta,\beta$ -Bis- $[\beta$ -( $\beta$ -phenyl-hydrazino)-äthyl]-phenylhydrazin, „Diäthylentriphenylhydrazin“  $C_{22}H_{28}N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. S. 114.

$[\beta$ -Phenyl-hydrazino]-acetaldehyd-phenylhydrazon  $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Versetzen einer kalten alkoholischen Lösung des Hydrats des Chloracetaldehyds (Bd. I, S. 611) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (FREER, Am. 21, 59). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 94—95°. Natriumamalgam in Alkohol reduziert zu  $\beta,\beta'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin.

$[\beta$ -Phenyl-hydrazino]-aceton-phenylhydrazon  $C_{15}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BONFORSS, B. 52 [1919], 1771, 1775. — B. Eine auf -16° bis -18° abgekühlte Lösung von 18 g Phenylhydrazin in dem 5-fachen Vol. absoluten Alkohols wird mit der Lösung von 5 g Chloraceton in dem 5—6-fachen Vol. absoluten Alkohols vermischt; man filtriert den Niederschlag nach  $\frac{1}{4}$  Stunde ab (BENDER, B. 21, 2496). — Gelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 162,5° (Bo.). Wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert; durch Zinn und Salzsäure werden Ammoniak und Anilin abgespalten (BE.). Beim Versetzen mit absol. Alkohol, Natriumnitrit und etwas Essigsäure entsteht  $\alpha,\beta$ -Bis-benzolazo- $\alpha$ -propylen (Syst. No. 2092) (BE.; vgl. Bo.; STOLLÉ, B. 59 [1926], 1742).

$[\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure- $[\alpha$ -phenyl-hydrazid]  $C_{14}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . B. In schlechter Ausbeute beim Kochen von  $[\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid] (s. u.) mit verd. Schwefelsäure in Alkohol (RUPE, HEBERLEIN, ROESLER, A. 301, 85). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Ligroin, leicht in siedendem Alkohol und Benzol. — Reduziert in alkoh. Lösung in der Kälte Silbernitrat und FEHLINGSche Lösung. Ist sehr empfindlich gegen konz. Säuren und Alkalien. Liefert bei der Einw. von Phosgen

in Toluol die Verbindung 
$$\begin{array}{c} H_2C-N(C_6H_5)-NH \\ | \\ OC-N(C_6H_5)-NH \end{array} \rangle CO \text{ (Syst. No. 4131).}$$

$[\beta$ -Benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure- $[\beta$ -benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]  $C_{28}H_{24}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Man löst  $[\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure- $[\alpha$ -phenyl-hydrazid] unter Vermeidung von Erwärmung in verd. Schwefelsäure und versetzt mit überschüssigem Benzaldehyd (RU., HEB., ROE., A. 301, 86). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 180—181°. Schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich in heißem Benzol.

$[\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]  $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Reduktion von Phenylnitrosamino-essigsäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid] (S. 406) in alkoh. Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure (RU., HEB., ROE., A. 301, 84). — Würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 176°.

$[\beta$ -Benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]  $C_{28}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Man versetzt die Lösung von  $[\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure- $[\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid] in verd. Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (RU., HEB., ROE., A. 301, 85). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

[ $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-[ $\beta$ -acetyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]  $C_{18}H_{20}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Kochen von [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[ $\alpha$ -phenyl-hydrazid] mit Acetanhydrid (RU., HEB., ROE., A. 301, 87). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in Äther, Benzol, kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Alkohol.

[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid]  $C_{14}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-acetamid (S. 317), beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Chloracetamid mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol (RUPE, HEBERLEIN, ROESLER, A. 301, 70). Beim Erhitzen von [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-acetamid mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (RU., HEB., ROE., A. 301, 74). Beim Stehen von Phenylhydrazin mit Chloracetyl-malonsäure-äthylester-nitril (Bd. III, S. 798) in Wasser (BENARY, B. 41, 2411). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 178° (RU., HEB., ROE.; B.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (RU., HEB., ROE.).

[ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -phenyl-hydrazino]-essigsäure-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid]  $C_{21}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim kurzen Kochen von [ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid] mit Benzaldehyd in Alkohol (RU., HEB., ROE., A. 301, 74). — Weiße Nadeln. F: 196°.

[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-malonsäure-bis-[ $\beta$ -phenyl-hydrazid]  $C_{21}H_{22}O_2N_6 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erwärmen des Äthoxymalonsäureäthylesters (Bd. III, S. 416) mit Phenylhydrazin (W. WISLIZENUS, MÜNZESHEIMER, B. 31, 553). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 256—257°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch  $FeCl_3$  oder  $K_2Cr_2O_7$  rot gefärbt.

$\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-lävulinsäure-äthylester-[ $\beta$ -phenyl-hydrazon]  $C_{19}H_{24}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3) \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Vermischen der absolut-alkoholischen Lösungen von 6,5 g  $\beta$ -Chlor-lävulinsäure-äthylester (Bd. III, S. 676) und 8 g Phenylhydrazin (BENDER, B. 21, 2494). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 205°. Kaum löslich in Alkohol.

#### Kuppelungsprodukte aus Phenylhydrazin und anorganischen Säuren.

1-Benzolsulfonyl-S-methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid  $C_{20}H_{19}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (S. 298) und Benzolsulfochlorid in verd. Natronlauge (BUSCH, HOLZMANN, B. 34, 338). — Blätter (aus Alkohol). F: 146—147°. Leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Säuren und Alkalien.

Benzolsulfonsäure-phenylhydrazid,  $\beta$ -Benzolsulfonyl-phenylhydrazin  $C_{12}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Vermischen der berechneten Mengen Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (E. FISCHER, B. 8, 1007; A. 190, 132). Beim Versetzen der sauren Lösung eines Benzoldiazoniumsalzes mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd (KÖNIGS, B. 10, 1531; vgl. TROEGER, MÜLLER, J. pr. [2] 78, 370). Neben Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) und phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsaurem Natrium (S. 416) beim Schütteln von Benzoldiazoniumsalzen mit hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  (GRANDMOUGIN, B. 40, 422). Bei der Reduktion von Benzoldiazophenyl-sulfon (Syst. No. 2092) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig oder mit einer alkoh. Lösung von Schwefeldioxyd (K.). Neben Diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 324) beim Erwärmen von Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) mit Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung (ESCALES, B. 18, 893). — *Darst.* Man löst Anilin in überschüssigem, mit Schwefeldioxyd gesättigtem Alkohol, kühlt unter 0° ab, trägt allmählich eine konz. Lösung von Kaliumnitrit ein und gießt von Zeit zu Zeit von der alkoh. Lösung von Schwefeldioxyd nach, so daß immer überschüssiges Schwefeldioxyd vorhanden ist; dann läßt man 24—36 Stdn. bei niedriger Temperatur stehen und fällt mit Wasser (LIMPRICHT, B. 20, 1239). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Chloroform). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 145° (K.), 146° (E. FL., A. 190, 132), 148—150° (L.), 158° (ANGELI, CASTELLANA, R. A. L. [5] 18 I, 323), 164,5° (G.). Unlöslich in Wasser (K.), unlöslich oder sehr wenig löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol (Es.), schwer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich in heißem Alkohol (E. FL., A. 190, 132). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (K.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Erwärmen (K.). Wird in alkoh. Lösung von Quecksilberoxyd zu Benzoldiazophenylsulfon (Syst. No. 2092) oxydiert (K.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von benzolsulfinsaurem Natrium, Benzol, Stickstoff und Wasser (Es.). Liefert mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255) (A., C.).

—  $NaC_{12}H_{11}O_2N_2S$ . *B.* Aus Benzolsulfonsäure-phenylhydrazid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (Es.). Sehr unbeständige Krystalle.

**3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{11}O_4N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen Phenylhydrazin und 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 69) in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Natriumcarbonat (LIMPRICHT, *A.* 278, 248). — Hellgelbe Nadeln. *F*: 154°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

**p-Toluolsulfonsäure-phenylhydrazid,  $\beta$ -p-Toluolsulfonyl-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. p-Toluolsulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 103) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in ätherischer (TROEGER, UHLMANN, *J. pr.* [2] 51, 442) oder alkoholischer Lösung (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] 56, 219). Neben p,p-Di-tolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425) beim Digerieren von p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 9) mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure auf dem Wasserbade (H.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 155° unter Zersetzung (H.). Unlöslich in Äther und Benzol (H.). — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge unter Bildung von Stickstoff, Benzol und p-toluolsulfonsaurem Natrium (H.).

**2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-phenylhydrazid**  $C_{13}H_{13}O_4N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Durch Vermischen einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 111) mit einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* 34, 3001; *Bl.* [3] 25, 1049). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 157—158° (Zers.). Ziemlich löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroin.

**Anthracen-sulfonsäure-(2)-phenylhydrazid**  $C_{20}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{14}H_9$ . *B.* Durch Erwärmen von Anthracen-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 195) mit Phenylhydrazin im Wasserbade (HEFTER, *B.* 28, 2260). — Warzen (aus Eisessig). *F*: 210°.

**o-Phenetolsulfonsäure-phenylhydrazid**  $C_{14}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von o-Phenetolsulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 235) mit Phenylhydrazin (GATTERMANN, *B.* 32, 1153, 1154). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 132—133°.

**Benzolsulfonsäure-[ $\beta$ -methyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\beta$ -Benzolsulfonyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Schütteln von  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge neben  $\beta$ , $\beta$ -Dibenzolsulfonyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin (S. 415) (BAMBERGER, *B.* 32, 1804; vgl. *B.* 27, 372). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 131,5—132°.

**Benzolsulfonsäure-[ $\beta$ -äthyl- $\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\beta$ -Benzolsulfonyl- $\alpha$ -äthyl-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben  $\beta$ , $\beta$ -Dibenzolsulfonyl- $\alpha$ -äthyl-phenylhydrazin (S. 415) beim Schütteln von  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (S. 119) mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (BAMBERGER, *B.* 32, 1804). — Nadeln. *F*: 96°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Ligroin.

**Benzolsulfonsäure-[ $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl-hydrazid], N-Benzolsulfonyl-N,N'-diphenylhydrazin, N-Benzolsulfonyl-hydrazobenzol**  $C_{18}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Vermischen der alkoh. Lösungen von Azobenzol (Syst. No. 2092) und Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 2) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* 30, 2555). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). *F*: 107°. Kaum löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich löslich in Aceton und Eisessig. Wird beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien in Azobenzol und Benzolsulfonsäure zerlegt.

**N'-Benzolsulfonyl-N'-benzoyl-N-methyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzolsulfonyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin**  $C_{26}H_{18}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Benzolsulfonyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin (s. o.) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BAMBERGER, *B.* 32, 1805). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 119°.

**1-Benzolsulfonyl-S-methyl-2,4-diphenyl-isothiosemicarbazid**  $C_{26}H_{18}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus S-Methyl-2,4-diphenyl-isothiosemicarbazid (S. 280) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) in verd. Natronlauge (BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 338). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 116—118°. Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Besitzt saure und zugleich schwach basische Eigenschaften.

**Thionyl-phenylhydrazin**  $C_6H_5ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Bei allmählichem Versetzen einer stark gekühlten Lösung von 100 g Phenylhydrazin in 500 ccm Äther mit 42 g Thionylchlorid, gelöst im doppelten Vol. Äther (MICHAELIS, *B.* 22, 2228). Bei langsamem, 2-stdg. Einleiten von Schwefeldioxyd in eine auf ca. 75° erwärmte Lösung von Phenylhydrazin in Benzol (M., RUHL, *B.* 23, 476; A. 270, 114). Beim Schütteln von Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) mit essigsaurem Phenylhydrazin in wäßriger oder alkoholischer Lösung (M., HERZ, *B.* 24, 751; M., R., A. 270, 115). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). *F*: 105°; unzer setzt flüchtig mit Wasserdämpfen; unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol,

in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (M.). — Thionyl-phenylhydrazin zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299), Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323), Wasser, Schwefeldioxyd und Stickstoff (M.). Bei der Einw. von Brom in äther. Lösung auf Thionyl-phenylhydrazin entsteht Benzoldiazoniumperbromid (Syst. No. 2193) (M.). Bei der Einw. von Thionylchlorid, Phosphortrichlorid oder Acetylchlorid auf Thionyl-phenylhydrazin entsteht Benzoldiazoniumchlorid (M., R., A. 270, 116). Bei längerem Erhitzen von Thionyl-phenylhydrazin mit Phenylhydrazin in Benzol entsteht unter Stickstoffentwicklung Diphenyldisulfid (M., R., B. 23, 476).

**Thionyl-methylphenylhydrazin**  $C_7H_9ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:SO$ . B. Beim Schütteln von Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, RUHL, A. 270, 121). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77°.

**Thionyl-äthylphenylhydrazin**  $C_8H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N:SO$ . B. Bei allmählichem Versetzen von  $\alpha$ -Äthyl-phenylhydrazin (S. 119) mit Thionylchlorid, beide gelöst in Äther (MICHAELIS, B. 22, 2231). — Gelbes Öl. Nicht destillierbar. Mit Wasserdämpfen unersetzt flüchtig.

**Thionyl-isobutylphenylhydrazin**  $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot N:SO$ . B. Durch Schütteln einer essigsäuren Lösung von  $\alpha$ -Isobutyl-phenylhydrazin (S. 121) mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) (MICHAELIS, RUHL, A. 270, 121). — Gelbes Öl. Mit Wasserdampf unersetzt flüchtig.

**Thionyl-allylphenylhydrazin**  $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot N:SO$ . B. Durch Schütteln von  $\alpha$ -Allyl-phenylhydrazin (S. 122) mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 26, 2175). — Aromatisch riechendes Öl. Mit Wasserdampf unersetzt flüchtig.

**$\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis- $[\beta$ -thionyl-phenylhydrazin],  $N\beta \cdot N\beta'$ -Dithionyl- $N^\alpha \cdot N^\alpha'$ -diphenyl-äthylendihydrazin**  $C_{14}H_{14}O_2N_4S_2 = [C_6H_5 \cdot N(N:SO) \cdot CH_2]_2$ . B. Aus  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin (S. 410) mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) in essigsaurer Lösung oder mit Thionylchlorid in äther. Lösung (MICHAELIS, RUHL, A. 270, 122). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 121—123°.

**$N \cdot N'$ -Dibenzolsulfonyl- $N$ -phenyl-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Dibenzolsulfonyl-phenylhydrazin**  $C_{18}H_{16}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) und viel überschüssiger Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 2) in alkoh. Lösung (HANTZSCH, B. 31, 640). — F: 175—176°. — Liefert beim Schütteln mit Sodalösung Benzoldiazophenylsulfon (Syst. No. 2092).

**$N \cdot N'$ -Dibenzolsulfonyl- $N$ -methyl- $N$ -phenyl-hydrazin,  $\beta,\beta$ -Dibenzolsulfonyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin**  $C_{16}H_{18}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. s. im Artikel  $\beta$ -Benzolsulfonyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin (S. 414). — Prismen (aus Alkohol). F: 169—170°; leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin und kaltem Alkohol (BAMBERGER, B. 32, 1804).

**$N \cdot N'$ -Dibenzolsulfonyl- $N$ -äthyl- $N$ -phenyl-hydrazin,  $\beta,\beta$ -Dibenzolsulfonyl- $\alpha$ -äthyl-phenylhydrazin**  $C_{20}H_{22}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. s. im Artikel  $\beta$ -Benzolsulfonyl- $\alpha$ -äthyl-phenylhydrazin (S. 414). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 140—141° (BAMBERGER, B. 32, 1804).

**$N$ -Phenyl-hydrazin- $N'$ -sulfonsäure, Phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäure**  $C_6H_5 \cdot O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . B. Durch Kochen von Phenylhydrazin mit Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, SCHMIDT, J. pr. [2] 79, 402). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Kaliumpyrosulfat auf 80° (E. FISCHER, A. 190, 97). Bei vorsichtigem Erhitzen von 6 Tln. Phenylhydrazin mit 1 Tl. Sulfamidsäure zum gelinden Sieden (PAAL, KRETSCHMER, B. 27, 1245). Beim Aufkochen von phenylhydrazin- $\alpha,\beta$ -disulfonsaurem Kalium (S. 416) mit salzsäurehaltigem Wasser (BAMBERGER, MEYENBERG, B. 30, 377). Bei der Einw. von Kaliumsulfat auf  $\alpha$ -Nitroso-phenylhydrazin (S. 416) (VOSWINCKEL, B. 34, 2352). Aus benzoldiazosulfonsaurem Kalium (Syst. No. 2092) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (E. F., A. 190, 75; vgl. HANTZSCH, B. 27, 1715, 1728). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2193) in eine Lösung von Kaliumdisulfit (STRECKER, RÖMER, B. 4, 784; Z. 1871, 481; E. F., A. 190, 74). Neben Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) und  $\beta$ -Benzolsulfonyl-phenylhydrazin (S. 413) aus Benzoldiazoniumsalzen mit hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  (GRANDMOUGIN, B. 40, 423). — Die Phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt; ihr Kaliumsalz zerfällt beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Kaliumdisulfat und salzsaurem Phenylhydrazin (E. F., A. 190, 75). Das Kaliumsalz reduziert in wäßr. Lösung Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze (Sr., R.). Bei



der Oxydation des Kaliumsalzes in wäßr. Lösung mit Quecksilberoxyd oder Kaliumdichromat entsteht benzoldiazosulfonsaures Kalium (E. F., A. 190, 75, 98). Setzt man das Natriumsalz in Gegenwart von einem zur Azokuppelung befähigten Phenol in sodaalkalischer Lösung der Einw. des Lichtes aus, so entsteht ein Azofarbstoff, während im Dunkeln keine Kupplung eintritt (Br., Sch.). —  $NH_4C_6H_7O_3N_2S$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 208° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol, fast gar nicht in Äther und Benzol (P., K.). —  $NaC_6H_7O_3N_2S + H_2O$ . Blättchen (aus Wasser) (Br., Sch.). —  $KC_6H_7O_3N_2S + H_2O$ . Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (Str., R.). Schwer löslich in konz. Kalilauge (E. F., A. 190, 97). —  $Ba(C_6H_7O_3N_2S)_2$ . Krystalle (Str., R.).

**N - Methyl - N - phenyl - hydrazin - N' - sulfonsäure,  $\alpha$  - Methyl - phenylhydrazin -  $\beta$  - sulfonsäure**  $C_7H_{10}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot SO_3H$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Th. Sulfamidsäure mit 6 Thn.  $\alpha$  - Methyl - phenylhydrazin (S. 117) (PAAL, JÄNICKE, B. 28, 3166). —  $NH_4C_7H_9O_3N_2S$ . Blätter. F: 217°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol.

**N - Phenyl - hydrazin - N - N' - disulfonsäure, Phenylhydrazin -  $\alpha, \beta$  - disulfonsäure**  $C_6H_8O_6N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(SO_3H) \cdot NH \cdot SO_3H$ . B. Eine — 5° kalte Lösung von 2,5 g Kali in 12 g Wasser wird mit Schwefeldioxyd gesättigt und mit Pottasche neutralisiert; gibt man zu dieser Sulfatlauge 1 g N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) und 10 cem Äther, so erhält man nach 1-stdg. Schütteln einen Brei weißer Nadeln des Kaliumsalzes der Phenylhydrazin- $\alpha, \beta$ -disulfonsäure (BAMBERGER, B. 30, 372). Das Kaliumsalz entsteht ferner bei anhaltendem Schütteln von benzoldiazosulfonsaurem Kalium (Syst. No. 2092) oder von Kalium-benzol-isodiazotat (Syst. No. 2193) mit der oben erwähnten Sulfatlauge (BAMBERGER, MEYENBERG, B. 30, 376; vgl. auch HANTZSCH, B. 27, 1728; 30, 342). — Die Phenylhydrazin- $\alpha, \beta$ -disulfonsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt; das Dikaliumsalz gibt bei vorsichtiger Behandlung mit sehr verd. Salzsäure das Kaliumsalz der Phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäure (S. 415) (B., M.), beim Kochen mit mäßig konz. Salzsäure Schwefelsäure und Phenylhydrazin (B., M.). Das Dikaliumsalz reduziert auch beim Kochen FEHLINGSche Lösung nicht (B.). Erwärmt man das Dikaliumsalz mit 2 n-Natronlauge in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd vorsichtig, so erhält man benzoldiazosulfonsaures Salz (B., M.). Löst man 2 g des Dikaliumsalzes der Phenylhydrazin- $\alpha, \beta$ -disulfonsäure unter Zusatz von 1 g Kalilauge (30%) in 5 g Wasser und erwärmt auf 90°, so erhält man das Dikaliumsalz der Phenylhydrazin- $\alpha, \beta$ -disulfonsäure (Syst. No. 2082) (B., M.). —  $K_2C_6H_8O_6N_2S_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (B.), unlöslich in Alkohol (B., M.).

**N - Nitroso - N - phenyl - hydrazin,  $\alpha$  - Nitroso - phenylhydrazin**  $C_6H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N(:N \cdot OH) \cdot NH^+$ . B. Man versetzt die gut gekühlte Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in 10 Thn. Wasser mit überschüssigem neutralem Natriumnitrit; die bald ausfallenden gelbbraunen Flocken werden abgepreßt, in warmem Äther gelöst und mit Ligroin gefällt (E. FISCHER, A. 190, 89). Man läßt Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig auf Phenylhydrazin einwirken (WURSTER, B. 20, 2633). — Blaßgelbe Blättchen. F: 51° (VOSWINCKEL, B. 32, 2485 Anm. 1). Liefert in äther. Lösung mit Natriummethylat ein Natriumsalz  $NaC_6H_6ON_3$ ; gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid Violettfärbung, mit Kupferacetat und Mercurnitrat Fällungen (THIELE, B. 41, 2809). Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß (E. Fr.). Zerfällt beim Erhitzen in Nitrobenzol-Lösung fast quantitativ in Anilin und Stickoxydul (Th.). Wird von Zink und Schwefelsäure oder Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung in Anilin übergeführt (E. Fr.). Wird von Sulfiten in Salze der Phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäure (S. 415) übergeführt (V., B. 34, 2352). Beim Erwärmen mit verdünntem wäßrigem Kali oder mit alkoh. Salzsäure entsteht Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) (E. Fr.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure +  $As_2O_3$ ) in die äther. Lösung scheidet sich Benzoldiazoniumnitrat ab (RÜGHEIMER, B. 33, 1718). Bei der Einw. von Äthylnitrit und Alkali bilden sich Alkalisalze des Isodiazobenzols (Th.). Bei der Einw. von Acetaldehydammoniak (Syst. No. 3796) entsteht Benzolazoacetaldoxim  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot OH$  (Syst. No. 2092) (V., B. 32, 2481; 35, 689, 3271; vgl. BAMBERGER, B. 35, 758, 1896). —  $\alpha$  - Nitroso - phenylhydrazin ist sehr giftig; erzeugt in Dampfform, selbst in geringer Menge eingeatmet, heftigen Kopfschmerz und Übelkeit (E. Fr.). — Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (E. Fr.). —  $NaC_6H_6ON_3$ .

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von BAMBERGER, HAUSER, A. 375, 330 und von THIELE, SIEGLITZ, A. 375, 334.

Weißer körniger Niederschlag. Wird durch Wasser sofort unter Bildung von  $\alpha$ -Nitroso-phenylhydrazin zersetzt (THIELE, B. 41, 2809).

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -[2-nitro-benzal]-phenylhydrazin, 2-Nitro-benzaldehyd-[N-nitroso-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^1$ ). B. Man verrührt rasch 0,5 g 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 136) in 7 ccm Eisessig bei 20° mit 0,8 ccm Isoamylnitrit (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 80). — Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 83,5—84°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig, Alkohol und Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe. Beim Kochen mit Alkohol entweicht Stickoxyd. Pyridin bewirkt Umlagerung in Benzolazo-2-nitro-benzaldoxim  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 2092).

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -[3-nitro-benzal]-phenylhydrazin, 3-Nitro-benzaldehyd-[N-nitroso-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^1$ ). B. Man trägt bei 15° bis 20° 10 g 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) in das Gemisch von 15 g Isoamylnitrit und 40 ccm absol. Alkohol ein (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 74). — Hellgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 98,5°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig, leichter in Chloroform, Aceton und Pyridin. Die Lösungen verändern sich unter Rötung. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Farbe. Wird durch Natriumäthylat oder Pyridin in das isomere Benzolazo-3-nitro-benzaldoxim  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 2092) umgelagert, durch nitrose Gase in siedendem Äther in [3,  $\alpha$ -Dinitro-benzal]-phenylhydrazin (S. 260) übergeführt (BA., P., B. 36, 75, 76). Zersetzung durch siedenden Äther: BA., P., B. 36, 93, 98.

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -[4-nitro-benzal]-phenylhydrazin, 4-Nitro-benzaldehyd-[N-nitroso-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^1$ ). B. Aus 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) und Isoamylnitrit in Eisessig bei 20° (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 78). — Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 79°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst dunkelblau. Beim Erwärmen mit Alkohol entweicht Stickoxyd. Wird durch Pyridin in Benzolazo-4-nitro-benzaldoxim  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 2092) umgelagert.

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisal-phenylhydrazin, Anisaldehyd-[N-nitroso-phenylhydrazon]  $C_{14}H_{12}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3^1$ ). B. Aus Anisaldehyd-phenylhydrazon (S. 192) und Isoamylnitrit in absol. Alkohol bei 0° (BAMBERGER, PEMSEL, B. 36, 68). — Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich, sehr rasch erhitzt, bei 72°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther. Beim Kochen mit Alkohol wird Stickoxyd und Stickstoff entwickelt. Natriumäthylat oder Pyridin bewirken Umlagerung zu Benzolazoanisaldoxim  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die siedende ätherische Suspension wird [ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-phenylhydrazin (S. 326) gebildet.

N-Nitroso-N'-formyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -formyl-phenylhydrazin  $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CHO$ . B. Durch Zufügen von 150 ccm bis zur Eiskbildung abgekühlter, zweifach normaler Schwefelsäure zu einer ebenfalls stark gekühlten, mit 10 g Natriumnitrit versetzten Lösung von 13,6 g  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin (S. 233) in 100 ccm ca. zweifach normaler Natronlauge (WOHL, B. 33, 2759; W., SCHIFF, B. 35, 1901). — Fast farblos. F: 84—85° (Zers.) (W.). Sehr leicht löslich in organischen Solvenzien, außer Petroläther, unlöslich in Wasser; die Lösungen zersetzen sich leicht (W.). Sehr leicht löslich in verdünnten wäßrigen Alkalien (W.). — Wird von Natriumamalgam in Alkohol zu dem Phenyl-formyl-triazan  $H_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$  [isoliert als Benzalderivat  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$ , Syst. No. 2223] reduziert (W.; W., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Wasser  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin (GIOVETTI, G. 39 II, 655).

N-Nitroso-N'-acetyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -acetyl-phenylhydrazin  $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Zufügen einer gesättigten Lösung von 18 g Natriumnitrit zu einer Lösung von 12 g  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin in 45 ccm Alkohol + 15 ccm 33%iger Kalilauge und Vermischen mit 38,5 ccm 5-fach normaler, auf 120 ccm verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung (WOHL, SCHIFF, B. 35, 1902). — F: 63° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Zersetzt sich bald.

N-Nitroso-N'-benzoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Zufügen von konzentrierter wäßriger Kaliumnitritlösung zu einer mit 33%iger Salzsäure versetzten alkoholischen Suspension von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin bei 0° (VOSWINCKEL, B. 34, 2352). Aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -nitro- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazin (S. 420) durch kaltes Wasser (PONZIO, G. 38 I, 516). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser) (V.), weiße Blättchen (P.). Schmilzt nach vorhergehender Braun-

<sup>1</sup>) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BUSCH, KUNDEK, B. 49, 317.

färbung und Sinterung bei  $110^\circ$  (V., *B.* 34, 2353). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser, Petroläther (P.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine karmoisinrote Lösung, die sich auf Zusatz von Wasser entfärbt (V., *B.* 34, 2352). Löslich in Alkalien (V., *B.* 34, 2353). Liefert mit siedendem Wasser  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (P.). —  $NaC_{13}H_{10}O_2N_3$ . Nadeln (aus Aceton + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol (V., *B.* 35, 1944).

**N'-Nitroso-N-benzoyl-N-methyl-N'-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -methyl-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazins (s. o.) beim Kochen der methylalkoholischen Lösung mit Methyljodid (VOSWINCKEL, *B.* 35, 1944). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F:  $108^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

**N-Nitroso-N'-p-toluyll-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -p-toluyll-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -p-Toluyll-phenylhydrazin in Alkohol durch Natriumnitrit und Salzsäure (PONZIO, CHARRIER, *G.* 38 I, 529). Aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -nitro- $\beta$ -p-toluyll-phenylhydrazin (S. 420) durch kaltes Wasser (P., *Ch.*, *G.* 38 I, 528). — Gelbliche Blättchen. F:  $115-116^\circ$  (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Beim Kochen mit Wasser entsteht  $\beta$ -p-Toluyll-phenylhydrazin.

**Oxalsäure-äthylester-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -äthoxalyl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Formulierung vgl. VOSWINCKEL, *B.* 35, 1943; BAMBERGER, PEMSEL, *B.* 36, 361. — *B.* Durch Einwirkung von konzentrierter wäßriger Natriumnitritlösung auf die eisgekühlte eisessigsäure Lösung des Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazids (S. 264) (BÜLOW, *B.* 35, 3685). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F:  $80-81^\circ$  (Zers.); leicht löslich in organischen Mitteln; leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge; beim Erwärmen der Lösungen erfolgt Zersetzung; löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (Bü.).

**Oxalsäure-methylamid-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_9H_9O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Formulierung vgl. VOSWINCKEL, *B.* 35, 1943. — *B.* Aus Oxalsäure-methylamid-phenylhydrazid (S. 265) in Eisessig auf Zusatz von konzentrierter wäßriger Natriumnitritlösung (BÜLOW, *B.* 35, 3687). — Weiße Nadeln (aus kaltem Alkohol auf Zusatz von Wasser). F:  $115-116^\circ$ . Leicht löslich in organischen Mitteln. Löslich in verdünnten Laugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

**Oxalsäure-äthylamid-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{10}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Zur Formulierung vgl. VOSWINCKEL, *B.* 35, 1943. — *B.* Aus Oxalsäure-äthylamid-phenylhydrazid in Eisessig auf Zusatz von konzentrierter wäßriger Natriumnitritlösung unter Kühlung (BÜLOW, *B.* 35, 3688). — Schwach gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $107-108^\circ$ . Löslich in verd. Natronlauge. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

**Malonsäure-äthylester-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Malonsäure-äthylester-phenylhydrazid (S. 272), gelöst in Eisessig, auf Zusatz einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (MICHAELIS, BURMEISTER, *B.* 25, 1506). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $85^\circ$ . Unbeständig.

**1-Nitroso-1-phenyl-semicarbazid**  $C_7H_8O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1-Phenyl-semicarbazid (S. 287) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit (E. FISCHER, *A.* 190, 114) oder in wäbr. Lösung mit Natriumnitrit und Essigsäure oder in alkoh. Lösung bei  $40^\circ$  mit Isoamylnitrit (WIDMAN, *B.* 28, 1925). — Blaßgelbe atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $126-127^\circ$  unter Gasentwicklung; schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther (W.). — Geht bei längerem Liegen, wie auch beim Schmelzen und beim Erwärmen mit Alkohol in Benzolazoameisensäureamid  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$  (Syst. No. 2092) über (W.). Beim Kochen mit Alkalien entstehen Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276),  $CO_2$  und  $NH_3$  (E. F.).

**1-Nitroso-4-äthyl-1-phenyl-semicarbazid**  $C_9H_{12}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Die alkoh. Lösung des 4-Äthyl-1-phenyl-semicarbazids wird mit rauchender Salzsäure und konzentrierter wäßriger Natriumnitritlösung versetzt (E. FISCHER, *A.* 190, 111). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter geringer Gasentwicklung bei  $86,5^\circ$ . Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Chloroform. Zersetzt sich bald beim Aufbewahren. Löst sich in kalten verdünnten Alkalien unzersetzt, wird aber beim Kochen damit glatt gespalten in Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276),  $CO_2$  und Äthylamin.

**1-Nitroso-1,4-diphenyl-semicarbazid**  $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zu dieser Formulierung vgl. E. FISCHER, *A.* 190, 113; WIDMAN, *B.* 28, 1925; BUSCH, FREY, *B.* 36, 1371. — *B.* Man fügt bei  $10^\circ$  die wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit zu der mit Salzsäure versetzten Lösung von 1 Mol.-Gew. 1,4-Diphenyl-semicarbazid in Alkohol

(BUSCH, BECKER, *B.* 29, 1691). — Fast farblose Nadeln. F: 174—175°. — Beim Erwärmen mit Alkohol, rascher mit Eisessig, entsteht Benzolazoameisensäureanilid (Syst. No. 2092).

**5-Nitroso-2,5-diphenyl-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{16}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2,5-Diphenyl-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 33) in salzsaurer alkoholischer Lösung durch Natriumnitrit (BUSCH, *C.* 1901 I, 935). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei 121—122°. Läßt sich aus verd. Alkohol-Äther umkrystallisieren.

**$\alpha$ -Oxy-isobuttersäure-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{10}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure-phenylhydrazid (S. 324) in viel verd. Schwefelsäure mit Kaliumnitrit (REISSERT, KAYSER, *B.* 22, 2927). — F: 96—98°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien und verd. Säuren. Sehr zersetzlich.

**Anissäure-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisoyl-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf  $\beta$ -Anisoyl-phenylhydrazin (S. 326) oder auf  $\beta$ -Anisoyl- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazin (S. 326) in Eisessig unter Kühlung (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* 36, 367, 369). Aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -nitro- $\beta$ -anisoyl-phenylhydrazin (S. 420) durch kaltes Wasser (PONZIO, CHARRIER, *G.* 38 I, 531). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton + Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 123° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol (B., PE.). In konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich (B., PE.). — Wird durch siedendes Wasser in  $\beta$ -Anisoyl-phenylhydrazin übergeführt (P., CH.).

**Mandelsäure - [ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid]**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Mandelsäure-phenylhydrazid (S. 327) in viel verd. Schwefelsäure mit Kaliumnitrit (REISSERT, KAYSER, *B.* 23, 3705). — Unbeständig. Zersetzt sich gegen 70°.

**Brenztraubensäure-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -pyruvyl-phenylhydrazin**  $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Zufügen von eiskalter Natriumnitritlösung zu einer eiskalten Lösung von Brenztraubensäure-[ $\omega$ -phenyl-amidrazon]  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C:(NH) \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 341) in verd. Salzsäure (BAMBERGER, GROB, *B.* 34, 544). — Farblose Prismen (aus Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 85—85,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Löslich in Alkalien. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Bei der Einw. von Säuren entstehen Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338), Nitrosobenzol, Benzoldiazoniumsalz und andere Produkte.

**Phenylhydrazon des Brenztraubensäure - [ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazids]**  $C_{15}H_{15}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Brenztraubensäure-[ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid] und Phenylhydrazin in Alkohol (BAMBERGER, GROB, *B.* 34, 546). — Schwachgelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 128—129°. Löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Benzol und in Alkalien.

**Hippursäure - [ $\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid],  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -hippuryl-phenylhydrazin**  $C_{15}H_{11}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Hippursäure-phenylhydrazid (S. 406), gelöst in Eisessig, und Natriumnitritlösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 249). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Hippursäure (Bd. IX, S. 225) und Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276).

**N-Nitroso-N-phenyl-hydrazin-N'-sulfonsäure,  $\alpha$ -Nitroso-phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäure**  $C_6H_5O_4N_3S = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Zusatz von Kaliumnitrit zur salzsaurer Lösung von phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsaurem Kalium (S. 416) bei 0° (VOSWINCKEL, *B.* 34, 2353). —  $KC_6H_5O_4N_3S$ . Schwach gelbe Nadeln. Nicht unzersetzt umkrystallisierbar. Verkohlt gegen 250°. Spaltet beim Kochen mit Wasser Schwefelsäure ab. Gibt beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure intensive Blaufärbung.

**N'-Nitroso-N,N'-dimethyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Nitroso- $\alpha,\beta$ -dimethyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot NO$ . *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-phenylhydrazin, in 20%iger Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit unter Eiskühlung (HARRIES, *B.* 27, 699). — Dunkelrotes Öl. Siedet unter teilweiser Rückbildung von  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-phenylhydrazin unter 14 mm Druck bei 115—125°. Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Methylhydrazin und Methylanilin.

**N'-Nitroso-N,N'-diäthyl-N-phenyl-hydrazin,  $\beta$ -Nitroso- $\alpha,\beta$ -diäthyl-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N(C_2H_5) \cdot NO$ . *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf  $\alpha,\beta$ -Diäthyl-phenylhydrazin (BAMBERGER, TICHVINSKY, *B.* 35, 4179, 4187). — Gelbes, in Wasser kaum lösliches Öl; zeigt LIEBERMANNsche Reaktion (B., T.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure neben Äthylhydrazin Äthylanilin (HARRIES, *B.* 36, 203).

**N'-Nitroso-N,N,N'-triphenyl-hydrazin**  $C_{18}H_{15}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot NO$ . *B.* Aus Triphenylhydrazin, in alkoholischer, mit verdünnter Schwefelsäure versetzter Lösung und Nitrit unter Kühlung (BUSCH, HOBEIN, *B.* 40, 2101). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

**N'-Nitroso-N,N-diphenyl-N'-[ $\alpha$ -imino-benzyl]-hydrazin**  $C_{19}H_{16}ON_4 = (C_6H_5)_2N \cdot N(NO) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung von N,N-Diphenyl-N'-[ $\alpha$ -imino-benzyl]-hydrazin (S. 258) in Eisessig in der Kälte (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] 54, 174). — Eigelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 206° unter Zersetzung. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**2-Nitroso-1-methyl-1-phenyl-semicarbazid**  $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Eine gut gekühlte alkoholische Lösung von 1-Methyl-1-phenyl-semicarbazid (S. 301) wird mit etwas mehr als der berechneten Menge rauchender Salzsäure versetzt, dann überschüssige konzentrierte Natriumnitritlösung zugegeben und mit Wasser gefällt (E. FISCHER, *A.* 190, 165). — Goldglänzende Blättchen. Schmilzt unter geringer Gasentwicklung bei 77°. Reduktionsmittel erzeugen 1-Methyl-1-phenyl-semicarbazid.

**N-Nitroso-N'-nitro-N'-benzoyl-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -nitro- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus der aus Benzoldiazoniumacetat und Phenylidinitromethankalium (Bd. V, S. 344) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{13}H_{10}O_4N_4$  (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) (PONZIO, *G.* 39 II, 535, 537, 547) durch Umlagerung beim Stehen in Benzol-, Chloroform- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung, am besten durch Behandlung mit völlig wasserfreiem Benzol (PONZIO, *G.* 38 I, 515). — Weiße Blättchen. F: 127° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Benzol, Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Aceton (P., *G.* 38 I, 515). Zersetzt sich leicht, besonders in Gegenwart von Benzol und vor allem Chloroform (P., *G.* 38 I, 515). Liefert bei der Einw. von Chloroform oder von feuchtem Äther Benzoyl-phenyl-diimid  $C_8H_5 \cdot N \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (P., *G.* 39 I, 663). Wird durch kaltes Wasser unter Bildung von Salpetersäure und  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl-phenylhydrazin (S. 417), durch siedendes Wasser unter Bildung von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin zersetzt (P., *G.* 38 I, 516).

**N-Nitroso-N'-nitro-N'-p-toluyll-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -nitro- $\beta$ -p-toluyll-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der aus Benzoldiazoniumacetat und p-Tolyl-dinitromethankalium (Bd. V, S. 388) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{14}H_{12}O_4N_4$  (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) durch Lösen in wasserfreiem Benzol (PONZIO, CHARRIER, *G.* 38 I, 527). — Weiße Blättchen. F: 97—98° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Benzol, Äther, Petroläther, etwas löslich in Alkohol und Chloroform. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Phenol Braunfärbung.

**N-Nitroso-N'-nitro-N'-anisoyll-N-phenyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -nitro- $\beta$ -anisoyll-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{12}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus der aus Benzoldiazoniumacetat und [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethankalium (Bd. VI, S. 415) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{14}H_{12}O_5N_4$  (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) durch Einw. von wasserfreiem Benzol (PONZIO, CHARRIER, *G.* 38 I, 530). — Gelbliche Blättchen. F: 123—124° (Zers.). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Gibt mit konz. Schwefelsäure und Phenol Grünfärbung. Kaltes Wasser zersetzt unter Bildung von Salpetersäure und  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisoyll-phenylhydrazin.

**Phosphorigsäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{12}H_{15}ON_4P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2P \cdot OH$ . *B.* Man vermischt die äther. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid und 5 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, destilliert nach einiger Zeit den Äther ab, zerreibt den trocken gewordenen Rückstand mit Wasser, wäscht ihn mit Wasser aus und trocknet ihn dann an der Luft; er wird hierauf in Chloroform gelöst und durch Petroläther ausgefällt (MICHAELIS, OSTER, *A.* 270, 126). — Pulver. Sintert bei 80° unter Zersetzung, wird bei 92° dickflüssig. Unlöslich in Äther Benzol und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Wird von Säuren glatt in phosphorige Säure und Phenylhydrazin zerlegt. Wird von Alkalien sehr langsam bei anhaltendem Kochen gespalten. Benzaldehyd wirkt auf eine Lösung des Phosphorigsäure-bis-phenylhydrazids in Chloroform lebhaft ein unter Bildung von phosphoriger Säure und Benzal-phenylhydrazin (S. 134).

**Isoamylphosphinsäure-bis-phenylhydrazid**  $C_{17}H_{25}ON_4P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot C_5H_{11}$ . *B.* Man vermischt die äther. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Isoamylphosphinsäure-

dichlorid („Isoamyloxychlorphosphin“) (Bd. IV, S. 596) und 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (GUICHARD, *B. 32*, 1580). — Pulver (aus Alkohol durch Wasser gefällt). F: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Isobutylthiophosphinsäure-bis-phenylhydrazid  $C_6H_5N_4P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PS \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Isobutylthiophosphinsäure-dichlorid („Isobutylsulfochlorphosphin“) (Bd. IV, S. 596) und 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (GUICHARD, *B. 32*, 1581). — Blättchen. F: 128°.

Phosphorsäure-bis-[ $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazid]  $C_{26}H_{22}O_4N_4P = [C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)]_2PO \cdot OH$ . *B.* Man erwärmt  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (S. 255) mit ca. 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung und trägt das Reaktionsprodukt in überschüssigen gekühlten Methylalkohol ein; beim Eindunsten der Lösung scheiden sich zunächst Nebenprodukte aus (v. PECHMANN, SEEBERGER, *B. 27*, 2121, 2123). — Prismen und Nadelchen (aus Methylalkohol). F: 131—132°. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Phosphorsäure und  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin.

Verbindung  $C_{13}H_{11}O_3N_2P = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \cdot N : C \cdot C_6H_5 \\ (HO)(O)P \text{ — } O \end{array}$  (?) s. Syst. No. 4720.

Verbindung  $C_{26}H_{21}O_3N_4P = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \cdot N : C \cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)(C_6H_5 \cdot N : (O)P \text{ — } O \end{array}$  (?) s. Syst. No.

4720.

Phosphorsäure- $\alpha$ -naphthylester-bis-phenylhydrazid  $C_{22}H_{21}O_2N_4P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure- $\alpha$ -naphthylester-dichlorid (Bd. VI, S. 611) und 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, beide gelöst in absol. Äther (KUNZ, *B. 27*, 2563). — Schuppen (aus Alkohol). F: 168—169°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol.

Phosphorsäure- $\beta$ -naphthylester-bis-phenylhydrazid  $C_{22}H_{21}O_2N_4P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (K., *B. 27*, 2564). — F: 198°. Unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

Salolphosphorsäure-bis-phenylhydrazid  $C_{25}H_{23}O_4N_4P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Salolphosphorsäuredichlorid (Bd. X, S. 80) und 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (MICHAELIS, KERKHOF, *B. 31*, 2178). — Nadeln. F: 180°.

Phosphorsäure-dimethylamid-bis-phenylhydrazid  $C_{14}H_{20}ON_5P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Bei Einw. von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Phosphorsäuredichlorid-dimethylamid („Dimethylamin-N-oxychlorphosphin“) (Bd. IV, S. 87) in Äther (MICHAELIS, *A. 326*, 181). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 194—195°.

Phosphorsäure-äthylamid-bis-phenylhydrazid  $C_{14}H_{20}ON_5P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei Einw. von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. Phosphorsäuredichlorid-äthylamid („Äthylamin-N-oxychlorphosphin“) (Bd. IV, S. 131) in Äther unter Kühlung (M., *A. 326*, 173). — F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Äther.

Phosphorsäure-diäthylamid-bis-phenylhydrazid  $C_{16}H_{24}ON_5P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot N(C_2H_5)_2$ . Weiße Krystalle. F: 184—185° (M., *A. 326*, 184).

Phosphorsäure-propylamid-bis-phenylhydrazid  $C_{15}H_{22}ON_5P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . F: 151° (M., *A. 326*, 174).

Phosphorsäure-dipropylamid-bis-phenylhydrazid  $C_{18}H_{28}ON_5P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . Weiße Nadeln. F: 164° (M., *A. 326*, 185).

Phosphorsäure-isobutylamid-bis-phenylhydrazid  $C_{16}H_{24}ON_5P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . F: 141° (M., *A. 326*, 174).

Phosphorsäure-n-amyamid-bis-phenylhydrazid  $C_{17}H_{26}ON_5P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . F: 122° (M., *A. 326*, 174).

Phosphorsäure-methylanilid-bis-phenylhydrazid  $C_{19}H_{22}ON_5P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . F: 148° (M., *A. 326*, 255).

Phosphorsäure-[dichloroacetyl-amid]-bis-phenylhydrazid  $C_{14}H_{16}O_2N_5Cl_2P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$ . *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Dichloroacetyl-phosphamidsäure-dichlorid (Bd. II, S. 205) und 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (STEINKOPF, *B. 41*, 3581). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

Phosphorsäure-[trichloroacetyl-amid]-bis-phenylhydrazid  $C_{14}H_{15}O_2N_5Cl_3P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von 1 Mol.-Gew.

Trichloracetyl-phosphamidsäure-dichlorid (Bd. II, S. 212) und 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (Str., B. 41, 3585). — Krystalle (aus Alkohol). F: 237—238° (Zers.).

Phosphorsäure-tris-phenylhydrazid  $C_{18}H_{21}ON_6P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_3PO$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid und 6 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in äther. Lösung (MICHAELIS, OSTER, A. 270, 135; THIEME, A. 272, 212). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (M., O.), 204° (Zers.) (TH.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (M., O.). Wird durch Wasser nicht zersetzt, aber leicht durch Alkalien und Säuren (M., O.). Benzaldehyd zerlegt in Phosphorsäure und Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) (M., O.). Salpetrige Säure erzeugt Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) (TH.).

Thiophosphorsäure-O-phenylester-bis-phenylhydrazid  $C_{18}H_{19}ON_4SP = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PS \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Durch kurzes Erwärmen von Monothiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid (Bd. VI, S. 181) mit Phenylhydrazin in äther. Lösung (AUTENRIETH, HILDEBRANDT, B. 31, 1104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Thiophosphorsäure-isobutylamid-bis-phenylhydrazid  $C_{16}H_{21}N_5SP = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-isobutylamid („Isobutylamin-N-sulfochlorphosphin“) (Bd. IV, S. 172) und Phenylhydrazin (MICHAELIS, A. 326, 205). — F: 129°.

Thiophosphorsäure-tris-phenylhydrazid  $C_{18}H_{21}N_6SP = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_3PS$ . B. Aus Phosphorsulfochlorid und Phenylhydrazin in äther. Lösung (MICHAELIS, OSTER, A. 270, 136). — Nadeln (aus Essigester). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser erfolgt Spaltung in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure-tris-phenylhydrazid (s. o.).

### Substitutionsprodukte des Phenylhydrazins.

#### a) Chlor-Derivate des Phenylhydrazins.

2-Chlor-phenylhydrazin  $C_6H_7N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Durch Behandlung von 2-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 597) mit Natriumnitrit und Salzsäure und Reduktion des entstandenen 2-Chlor-benzol-diazoniumchlorids-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure (WILLGERODT, B. 24, 1660; HEWITT, Soc. 59, 209). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine eisgekühlte ätherische Lösung von Benzoyl-phenyl-diimid (Syst. No. 2092), Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt und Erhitzen des entstandenen  $\beta$ -Benzoyl-2-chlor-phenylhydrazins (S. 423) mit konz. Salzsäure auf 100° (HANTZSCH, SINGER, B. 30, 320). — Blättchen. F: 48° (HA., S.), 47° (W.; PONZIO, G. 29 I, 281 Anm. 2). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (W.). —  $C_6H_7N_2Cl + HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich bei etwa 200° (W.). Schwärzt sich bei 181—183° und schmilzt bei 190° unter Zersetzung (HE., Soc. 59, 209). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (HE., Soc. 59, 209). —  $2C_6H_7N_2Cl + H_2SO_4$  (bei 110°). Nadeln (aus Wasser) (HE., Soc. 63, 868).

N.N'-Bis-(2-chlor-phenyl)-hydrazin, 2,2'-Dichlor-hydrazobenzol  $C_{12}H_9N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Durch Reduktion von 2-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 241) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge (P. COHN, B. 33, 3552). — Farblose Tafelchen (aus Alkohol). F: 87° (VORLÄNDER, F. MEYER, A. 320, 130). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 3,3'-Dichlor-benzidin (Bd. XIII, S. 234) (P. C.).

[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-2-chlor-phenylhydrazin  $C_8H_9O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$  s. S. 423.

3-Nitro-benzaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) und 2-Chlor-phenylhydrazin (PONZIO, MEUSSDÖRFFER, J. pr. [2] 75, 135). — Hellgelbe Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in Äther und Benzol, viel weniger löslich in Äther.

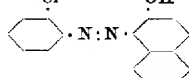
Diacetyl-oxim-[2-chlor-phenylhydrazon]  $C_{10}H_{11}ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Diacetylmonoxim (Bd. I, S. 772) und 2-Chlor-phenylhydrazin (PONZIO, G. 29 I, 281). — Fast weiße Nadeln (aus Chloroform). F: 189°. Löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid Blaufärbung.

Diacetyl-oximacetat-[2-chlor-phenylhydrazon]  $C_{12}H_{11}O_3N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . B. Aus Diacetyl-oxim-[2-chlor-phenylhydrazon] (s. o.) und Essigsäureanhydrid (P., G. 29 I, 281 Anm. 1). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 110° bis 111°.

p-Chinon-mono-[2-chlor-phenylhydrazon]  $C_{12}H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_4 \cdot O$ . Vgl. hierzu 2'-Chlor-4-oxo-azobenzol  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**2-Chlor-p-quinon-imid-(1)-[2-chlor-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{12}H_7N_3Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_3Cl : NH$ . Vgl. hierzu 3,2'-Dichlor-4-amino-azobenzol  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ , Syst. No. 2172.

**Naphthochinon-(1,2)-[2-chlor-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{16}H_{11}ON_2Cl$   
 $= C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [2-Chlor-benzol]- $\langle 1 \text{ azo } \rangle$ -  
 naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2120.



**Salicylal-2-chlor-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und 2-Chlor-phenylhydrazin in heißem Alkohol (AUWERS, A. 365, 314, 324). — Tetraederförmige Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 123°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig in Alkohol, Eisessig und Ligroin, schwer in Petroläther.

**2-Acetoxy-benzaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon], Acetylsalicylaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Salicylaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon] und Acetylchlorid in Pyridin (AU., A. 365, 324). — F: 105—106°. — Wird durch siedenden Eisessig in Salicylaldehyd-[acetyl-(2-chlor-phenyl)-hydrazon] (s. u.) umgelagert.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon], Benzoylsalicylaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) und 2-Chlor-phenylhydrazin in Alkohol bei höchstens 30° (AU., A. 365, 315, 324). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Mäßig löslich.

**$\beta$ -Oximinomethyl-2-chlor-phenylhydrazin, Formhydroximsäure-[2-chlor-phenylhydrazid] bzw. Hydroxylaminomethylen-2-chlor-phenylhydrazin, Formhydroxamsäure-[2-chlor-phenylhydrazon]**  $C_6H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CH : N \cdot OH$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot NH \cdot OH$ . B. Aus [2-Chlor-benzolazo]-formaldoxim (Syst. No. 2092) durch Reduktion in mit Essigsäure angesauerter alkoholischer Lösung mit Zinkstaub oder durch Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium (BUSCH, WOLBEIN, J. pr. [2] 71, 377). — Weiße Blättchen. Färbt sich bei 133° rötlich und schmilzt bei 137° unter Aufschäumen. Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid [2-Chlor-benzolazo]-formaldoxim zurück.

**Salicylaldehyd-[acetyl-(2-chlor-phenyl)-hydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Kochen des Acetylsalicylaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazons] (s. o.) mit Eisessig (AUWERS, A. 365, 324). — F: 153—154°.

**$[\alpha$ -Nitro-äthyliden]-2-chlor-phenylhydrazin [2-Chlor-benzolazo]-nitroäthan**  $C_8H_8O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Durch Kuppelung von diazotiertem 2-Chlor-anilin mit Nitroäthan (KJELLIN, B. 30, 1968). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 121° unter Zersetzung.

**N'-Benzoyl-N-[2-chlor-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl-2-chlor-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine eingekühlte ätherische Lösung von Benzoyl-phenyl-diimid (Syst. No. 2092) und Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt (HANTZSCH, SINGER, B. 30, 320). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. — Wird bei mehrstündigem Digerieren mit konz. Salzsäure bei 100° in Benzoesäure und 2-Chlor-phenylhydrazin gespalten.

**4-Phenyl-2-[2-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid(?)**  $C_{13}H_{12}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5(?)$ . B. Aus 2-Chlor-phenylhydrazin und Phenylsenföf (Bd. XII, S. 453) in Äther (HEWITT, Soc. 59, 210; BUSCH, Privatmitteilung). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 134°.

**1-[2-Chlor-phenyl]-semicarbazid**  $C_7H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem 2-Chlor-phenylhydrazin und Kaliumcyanat in wäbr. Lösung (HEWITT, Soc. 59, 210). — Tafeln (aus Wasser). F: 164°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

**4-Methyl-1-[2-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_{10}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Chlor-phenylhydrazin und Methylsenföf (Bd. IV, S. 77) in Alkohol (MARCKWALD, B. 32, 1085). — F: 147°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

**4-Phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid(?)**  $C_{13}H_{12}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5(?)$ . B. Aus 2-Chlor-phenylhydrazin und Phenylsenföf (Bd. XII, S. 453) in Alkohol (M., B. 32, 1085; BUSCH, Privatmitteilung). — F: 156°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol (M.).

**Kohlensäure-oxim-[2-chlor-phenylhydrazon]**  $C_7H_8ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu [2-Chlor-benzolazo]-formaldoxim  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot CH : N \cdot OH$ , Syst. No. 2092.

**Glyoxylsäure-[2-chlor-phenylhydrazon]**  $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-phenylhydrazin mit dichloressigsaurem Kalium in wäbrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Pottasche (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, J. pr. [2] 75, 136).



— Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Äther und siedendem Benzol. Gibt mit salpetriger Säure [2-Chlor-benzolazo]-formaldoxim.

**Brenztraubensäure-[2-chlor-phenylhydrazon]**  $C_6H_5O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) in eine wäßr. Lösung von salzsaurem 2-Chlor-phenylhydrazin (HEWITT, *Soc.* 59, 210, 211). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Alkalien und Ammoniak.

**Brenztraubensäureäthylester-[2-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Brenztraubensäure-[2-chlor-phenylhydrazon] mit 9 Tln. absol. Alkohol und 1 Tl. konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler (HEWITT, *Soc.* 63, 869). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -(2-chlor-phenylhydrazono)-buttersäure-äthylester ([2-Chlor-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester)**  $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Eingießen einer Lösung von 2-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) in eine mit Natriumacetat versetzte alkoholische Lösung von Acetessigsäureäthylester bei 0° (KJELLIN, *B.* 30, 1966). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Ligroin). Sintert bei 70° und schmilzt bei 80—83°. Löst sich bei 0° in 50 Tln. Ligroin. Geht beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol sowie bei langsamem Abkühlen nach dem Schmelzen in eine Form über, die bei 62—63° schmilzt und sich bei 0° in ca. 12 Tln. Ligroin löst. Beim Verseifen entsteht aus beiden Formen eine nicht näher untersuchte, bei 123° schmelzende Säure.

**p-Chinon-carbonsäure-(2)-[2-chlor-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{13}H_9O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 2'-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2H) : OH$ , Syst. No. 2143.

**3-Chlor-phenylhydrazin**  $C_6H_7N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch Behandlung von 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) mit Natriumnitrit und Salzsäure und Reduktion des entstandenen 3-Chlor-benzol-diazoniumchlorids-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] 44, 451). — Öl. Zersetzt sich bei 200—220° (W., M.).  $Kp_{23}$ : 165° (GOMBERG, CAMPBELL, *Am. Soc.* 20, 786). —  $C_6H_7N_2Cl + HCl$  (bei 100°) (HEWITT, *Soc.* 63, 869). Nadeln. F: 235—236° (W., M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). Fast unlöslich in konz. Salzsäure (W., M.). —  $C_6H_7N_2Cl + HNO_3$ . Nadeln (aus heißem Wasser). Bräunt sich bei 150° und ist bei 175° vollständig zersetzt (H.). —  $2 C_6H_7N_2Cl + H_2SO_4$  (bei 100°) (H.). Nadeln.

**N,N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-hydrazin, 3,3'-Dichlor-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Aus 3,3'-Dichlor-azoxybenzol (Syst. No. 2207) und alkoh. Ammoniumsulfid beim Kochen am Rückflußkühler unter Einleiten von Schwefelwasserstoff und zeitweiligem Zusatz von Ammoniak (LAUBENHEIMER, *B.* 3, 1624). — Gipsähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist gelb. — Geht bei der Oxydation mit Eisenchlorid in 3,3'-Dichlor-azobenzol (Syst. No. 2092) über. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure 2,2'-Dichlor-benzidin (Bd. XIII, 234).

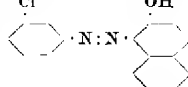
**Benzal - 3 - chlor - phenylhydrazin, Benzaldehyd - [3 - chlor - phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Chlor-phenylhydrazin und Benzaldehyd in Gegenwart von Ammoniak (HEWITT, *Soc.* 63, 871). — Farblose Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**p-Chinon-mono-[3-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 3'-Chlor-4-oxy-azobenzol  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**2-Chlor-p-quinon-imid-(4)-[3-chlor-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{12}H_9N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_3Cl : NH$ . Vgl. hierzu 2,3'-Dichlor-4-amino-azobenzol  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ , Syst. No. 2172.

**Methyl-quinon-mono-[3-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 3'-Chlor-4-oxy-2-methyl-azobenzol und 3'-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) : OH$ , Syst. No. 2113.

**Naphthochinon-(1,2)-[3-chlor-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{16}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [3-Chlor-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2120.



**Salicylal - 3 - chlor - phenylhydrazin, Salicylaldehyd - [3 - chlor - phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und 3-Chlor-phenylhydrazin in heißem Alkohol (ATWERS, *A.* 385, 314, 324). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164°.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-[3-chlor-phenylhydrazon], Benzoylsalicylaldehyd-[3-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus

Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) und 3-Chlor-phenylhydrazin in alkoh. Lösung bei höchstens 30° (A<sub>U.</sub>, A. 365, 315, 325). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°.

**Salicylaldehyd-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{20}H_{15}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylaldehyd-[3-chlor-phenylhydrazon] und Benzoylchlorid bei 40° (A<sub>U.</sub>, A. 365, 325). — Körnige Krystalle. F: 168—170°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, mäßig in heißem Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

**4-Methyl-2-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_{10}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Chlor-phenylhydrazin und Methylsenfö (Bd. IV, S. 74) in Alkohol in Gegenwart von Eisessig (BUSCH, REINHARDT, B. 42, 4606). — Nadeln. F: 105°.

**4-Phenyl-2-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3-Chlor-phenylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol in Gegenwart von Eisessig (B., R., B. 42, 4606). — Derbe Kryställchen. F: 117°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Benzol, Methylalkohol und Äthylalkohol, weniger löslich in Äther. — Lagert sich in siedendem Alkohol zu 4-Phenyl-1-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.) um.

**4-Phenyl-2-[3-chlor-phenyl]-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[4-phenyl-2-(3-chlor-phenyl)-thiosemicarbazon]**  $C_{20}H_{16}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erwärmen von 4-Phenyl-2-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) mit Benzaldehyd auf 100° (B., R., B. 42, 4606). — Weiße Blättchen oder sechseckige Täfelchen (aus Alkohol). F: 146°.

**4-Methyl-2-[3-chlor-phenyl]-1-[3-nitro-benzal]-thiosemicarbazid, 3-Nitro-benzaldehyd-[4-methyl-2-(3-chlor-phenyl)-thiosemicarbazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch 1-stdg. Erwärmen von 4-Methyl-2-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid mit 3-Nitro-benzaldehyd im Wasserbade (B., R., B. 42, 4606). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 224°.

**1-[3-Chlor-phenyl]-semicarbazid**  $C_7H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsäurem 3-Chlor-phenylhydrazin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (HEWITT, Soc. 63, 870). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**4-Methyl-1-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_{10}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Chlor-phenylhydrazin und Methylsenfö in Alkohol (MARCKWALD, B. 32, 1085) in Gegenwart von Eisessig (BUSCH, REINHARDT, B. 42, 4606). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171° (M.), 177° (B., R.).

**4-Phenyl-1-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3-Chlor-phenylhydrazin und Phenylsenfö in Äther (HEWITT, Soc. 63, 870) oder in Alkohol (MARCKWALD, B. 32, 1081, 1085) bei 60—70° (BUSCH, REINHARDT, B. 42, 4606). Durch Kochen von 4-Phenyl-2-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) mit Alkohol (B., R.). — Nadeln. F: 153° (Zers.) (B., R.), 138—139° (HEWITT, Soc. 63, 870; M.).

**1.4-Bis-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{11}N_3Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 3-Chlor-phenylhydrazin und 3-Chlor-phenylsenfö (Bd. XII, S. 606) in Alkohol (MARCKWALD, B. 32, 1081, 1085). — F: 142°.

**Brenztraubensäure-[3-chlor-phenylhydrazon]**  $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Versetzen einer wäßr. Lösung von salzsäurem 3-Chlor-phenylhydrazin mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) (HEWITT, Soc. 63, 871). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

**Brenztraubensäureäthylester-[3-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Brenztraubensäure-[3-chlor-phenylhydrazon] mit 9 Tln. absol. Alkohol und 1 Tl. konz. Schwefelsäure im Wasserbad (HEWITT, Soc. 63, 872). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[3-chlor-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester** ([3-Chlor-benzol-azo]-acessigsäure-äthylester)  $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kuppelung von diazotiertem 3-Chlor-anilin mit Acetessigester (KJELLIN, B. 30, 1968). — Dunkelgelbe Prismen (aus Ligroin). Schmilzt bei 70—80°; die erstarrte Schmelze sowie der aus kochendem Alkohol umkrystallisierte Ester schmilzt bei 60—70°.

**p-Chinon-carbonsäure-mono-[3-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_9O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 3'-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) und 3'-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(2)  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**4-Chlor-phenylhydrazin**  $C_6H_7N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) und Reduktion des entstandenen

4-Chlor-benzol-diazoniumchlorids-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] 43, 482). Bei der Reduktion von Kalium-4-chlor-benzol-isodiazotat-(1) (Syst. No. 2193) in eiskalter, mit Natronlauge versetzter Lösung mit Natriumamalgam (BAMBERGER, *B.* 30, 218). — Nadeln (aus Wasser). F: 83° (ELSINGHORST, *A.* 248, 94 Anm.; W., Bö.), 88° (BA.; VOSWINCKEL, *B.* 34, 2351), 90° (HEWITT, *Soc.* 63, 872). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser (H.).

**N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-hydrazin, 4-Chlor-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-azobenzol (Syst. No. 2092) in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (HEUMANN, MENTHA, *B.* 19, 1688). — Nadeln. F: 89—90° (H., M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H., M.). — Oxydiert sich an der Luft zu 4-Chlor-azobenzol (H., M.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 4-Chlor-azobenzol, Anilin und 4-Chlor-anilin (H., M.). Gibt in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff oder mit Schwefelsäure 4-Chlor-azobenzol, Anilin, 4-Chlor-anilin, 5-Chlor-2,4'-diamino-diphenyl (Bd. XIII, S. 212), 4'-Chlor-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 78), Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und 5-Chlor-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 26) (JACOBSON, *A.* 367, 320). Dieselben Basen treten auf, wenn man statt vom fertigen 4-Chlor-hydrazobenzol vom 4-Chlor-azobenzol ausgeht und dieses mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure behandelt bis zum Verschwinden des Chlorazobenzols (J., STRÜBE, *A.* 303, 305).

**N,N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-hydrazin, 4,4'-Dichlor-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Beim Erhitzen von 4,4'-Dichlor-azoxybenzol (Syst. No. 2207) mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr auf 100° (A. W. HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 918). Durch Reduktion von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Zinkstaub und wäbr. Natronlauge (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1181). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122° (A. W. Ho., G.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (A. W. Ho., G.). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure glatt in 4,4'-Dichlor-azobenzol (Syst. No. 2092) und 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) (C., HEU.). Liefert, in Alkohol suspendiert, bei Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 0° 5,4'-Dichlor-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 26) (WILBERG, *B.* 35, 955).

**[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-4-chlor-phenylhydrazin**  $C_8H_8O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$  s. S. 428.

**Isopropyliden-4-chlor-phenylhydrazin, Aceton-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_9H_{11}N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Aceton und 4-Chlor-phenylhydrazin (BAMBERGER, *B.* 30, 218). — Weiße Nadeln. F: 84°. Unbeständig.

**[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-4-chlor-phenylhydrazin**  $C_9H_8O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$  s. S. 428.

**Benzal-4-chlor-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Chlor-phenylhydrazin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (HEWITT, *Soc.* 63, 873). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

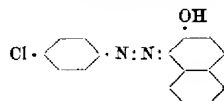
**$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -[4-chlor-phenylhydrazono]-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -oxim-ms-[4-chlor-phenylhydrazon], Isonitrosoaceton-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_9H_{10}ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : N \cdot OH$ . *B.* Beim Mischen äquimolekularer Mengen von Isonitrosoaceton (Bd. I, S. 763) und 4-Chlor-phenylhydrazin in alkoh. Lösung (PONZIO, *G.* 20 I, 289 Anm.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. Löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin und Chloroform.

**Diacetyl-oxim-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{12}ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Isonitroso-methyläthylketon  $CH_3 \cdot CO \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Bd. I, S. 772) und 4-Chlor-phenylhydrazin in alkoh. Lösung (P., *G.* 20 I, 279). — Gelbliche Nadeln. F: 180—181°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Chloroform, löslich in Äther. Gibt mit Ferrichlorid in konz. Schwefelsäure keine Färbung.

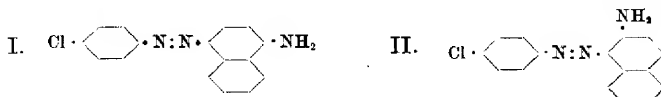
**p-Chinon-mono-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_8ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 4'-Chlor-4-oxy-azobenzol  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**4-Methyl-o-chinon-[4-chlor-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 4'-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol  $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Naphthochinon - (1,2) - [4-chlor-phenylhydrazon] - (1)**  
 $C_{16}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [4-Chlor-benzol]-[1 azo 1]-naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2120.



**Naphthochinon-imid-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{12}N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N: C_{10}H_6 \cdot NH$ . Vgl. hierzu [4-Chlor-benzol]- $\langle 1$  azo 4  $\rangle$ -naphthylamin-(1) (Formel I), Syst. No.



2180, und [4-Chlor-benzol]- $\langle 1$  azo 1  $\rangle$ -naphthylamin-(2) (Formel II), Syst. No. 2181.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-chlor-phenylhydrazono]-propan**  $C_{15}H_{12}ON_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N: CH)_2CO$ . B. Aus 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) und Acetondicarbonsäure (Bd. III, S. 789) in Gegenwart von Natriumacetat (v. PECHMANN, VANINO, B. 27, 221). — Rote Nadelchen mit violettem Reflex (aus Aceton). F: 191°. — Beim Behandeln mit Eisessig und Phenylhydrazin entstehen 4-Benzolazo-1-[4-chlor-phenyl]-pyrazol (Syst. No. 3784) und  $\beta$ -Acetyl-4-chlor-phenylhydrazin (s. u.).

**Salicylal-4-chlor-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N: CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und 4-Chlor-phenylhydrazin in heißer alkoholischer Lösung (AUWERS, A. 365, 325). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 169–170° nach vorherigem Erweichen. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Eisessig und Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon], Benzoylsalicylaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N: CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) und 4-Chlor-phenylhydrazin in alkoh. Lösung unterhalb 30° (Av., A. 365, 326). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 176–177°. — Gibt beim Kochen mit Eisessig Salicylaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon] (s. o.), Salicylaldehyd-[benzoyl-(4-chlor-phenyl)-hydrazon] (S. 428) und Benzoylsalicylaldehyd-[benzoyl-(4-chlor-phenyl)-hydrazon] (S. 428).

**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[4-chlor-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N: C_6H_3(CH_3 \cdot CH:CH_2)(O \cdot CH_3):O$ . Vgl. hierzu 4'-Chlor-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol  $C_6H_4Cl \cdot N: N \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**N'-Formyl-N-[4-chlor-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Formyl-4-chlor-phenylhydrazin**  $C_8H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . B. Durch kurzes Erhitzen eines Gemisches von 4-Chlor-phenylhydrazin mit Chloroform und Kalilauge in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (HEWITT, Soc. 59, 213). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 135° dunkel und schmilzt bei 152°.

**N'-Acetyl-N-[4-chlor-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl-4-chlor-phenylhydrazin**  $C_8H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Neben 4-Benzolazo-1-[4-chlor-phenyl]-pyrazol (Syst. No. 3784) durch Erhitzen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-chlor-phenylhydrazono]-propan (s. o.) mit Eisessig und Phenylhydrazin auf 120° (v. PECHMANN, VANINO, B. 27, 224). — Nadeln. F: 154°. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad findet Verseifung zu 4-Chlor-phenylhydrazin statt.

**$\beta$ -[ $\alpha$ -Imino-äthyl]-4-chlor-phenylhydrazin bzw. [ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-4-chlor-phenylhydrazin**  $C_8H_{10}N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH) \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N: C(NH_2) \cdot CH_3$ ,  $\omega$ -[4-Chlor-phenyl]-acetamidrazon<sup>1)</sup>. B. Durch Reduktion von  $\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-äthyl]-4-chlor-phenylhydrazin (s. u.) mit Zinnchlorür in alkoholisch-salzsaurer Lösung (VOSWINCKEL, B. 34, 2350; 35, 3272). — Öl. Leicht zersetzlich. —  $C_8H_{10}N_3Cl + HCl + C_2H_6O$ . Prismen (aus Alkohol und etwas Aceton + Äther). Schmilzt alkoholhaltig gegen 100°, alkoholfrei bei 197°.

**$\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-äthyl]-4-chlor-phenylhydrazin, Acethydroximsäure-[4-chlor-phenylhydrazid] bzw. [ $\alpha$ -Hydroxylamino-äthyliden]-4-chlor-phenylhydrazin, Acethydroxamsäure-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_8H_{10}ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N: C(NH \cdot OH) \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Übergießen von Benzolazocetaldoxim  $C_6H_5 \cdot N: N \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) mit konz. Salzsäure (BAMBERGER, B. 35, 59; B., GROB, B. 35, 74; vgl. VOSWINCKEL, B. 32, 2486; B., B. 35, 757; V., B. 35, 3271). Durch Reduktion von [ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-4-chlor-phenylhydrazin (S. 428) mit alkoh. Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur (B., FREI, B. 35, 1089). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 129° (Zers.) (B., G., B. 35, 75), 131° (V., B. 32, 2487). Ziemlich löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Petroläther (B., G., B. 35, 75). — Bei der Einw. lufthaltiger Alkalilauge, beim Kochen mit Wasser oder beim Zusatz von Ferrichlorid zur Lösung des Hydrochlorids erfolgt Oxydation zu [4-Chlor-benzolazo]-acetaldoxim  $C_6H_4Cl \cdot N: N \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) (B., G., B. 35, 75).

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

Salpetrige Säure oxydiert dagegen zu [4-Chlor-benzolazoxy]-acetaldoxim  $C_6H_4Cl \cdot N_2O \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2207) (B., G., B. 35, 77). —  $C_6H_5ON_3Cl + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 169° (Zers.) (B., G., B. 35, 74), 174° (V., B. 32, 2487).

**O-Methyläther**  $C_6H_5ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_3$  bezw.  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus Benzolazoacetaldoxim-methyläther  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) und konz. Salzsäure (BAMBERGER, FREI, B. 35, 753). — Leicht veränderliches farbloses Öl. — Oxydiert sich schnell zu [4-Chlor-benzolazo]-acetaldoxim-methyläther  $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092). —  $C_6H_5ON_3Cl + HCl$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung trübt sich bald.

**[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-4-chlor-phenylhydrazin**, „Nitroacetaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon]“ ([4-Chlor-benzolazo]-nitroäthan)  $C_6H_4O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Man versetzt eine Lösung von 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) mit Natriumacetat und darauf mit einer Lösung von Nitroäthan (Bd. I, S. 99) in Natronlauge (BAMBERGER, B. 35, 59; B., GROB, B. 35, 81). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (Zers.). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Ligroin.

**[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-4-chlor-phenylhydrazin** ( $\gamma$ -[4-Chlor-benzolazo]- $\gamma$ -nitro- $\alpha$ -propylen)  $C_6H_4O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH:CH_2$ . B. Aus dem Natriumsalz des  $\gamma$ -Nitro- $\alpha$ -propylens (Bd. I, S. 203) und 4-Chlor-benzol-diazoniumsulfat-(1) in Gegenwart von Natriumacetat (ASKENASY, V. MEYER, B. 25, 1706). — Rotbraune Nadeln. F: 105,5°. Leicht löslich in absol. Alkohol.

**Salicylaldehyd-[benzoyl-(4-chlor-phenyl)-hydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Benzoylsalicylaldehyd-[benzoyl-(4-chlor-phenyl)-hydrazon] (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (AUWERS, A. 365, 315, 326). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°. Ziemlich leicht löslich.

**Benzoylsalicylaldehyd-[benzoyl-(4-chlor-phenyl)-hydrazon]**  $C_{22}H_{16}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoylsalicylaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon] (S. 427) und überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (AUWERS, A. 365, 315, 326). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

**N'-Benzoyl-N-[4-chlor-phenyl]-hydrazin**,  $\beta$ -Benzoyl-4-chlor-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in wasserfreiem Äther (PONZIO, CHARRIER, G. 39 I, 633). Durch Reduktion von Benzoyl-[4-chlor-phenyl]-diimid (Syst. No. 2092) in alkoh. Lösung mit Zink und Essigsäure oder in äther. Lösung mit Phenylhydrazin (P., CH.). Aus Benzoyl-[4-chlor-phenyl]-diimid beim Erhitzen mit absol. Alkohol (P., G. 39 II, 323). — Blättchen (aus Benzol). F: 153° (P., CH.; P.). Löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther (P., CH.). — Liefert beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus arseniger Säure und Salpetersäure) in die äther. Lösung Benzoyl-[4-chlor-phenyl]-diimid (P., CH.).

**Imino-[4-chlor-phenylhydrazino]-essigsäure-äthylester** bezw. **Amino-[4-chlor-phenylhydrazono]-essigsäure-äthylester**  $C_{10}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bezw.  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , **Oxalsäure-äthylester-[ $\omega$ -(4-chlor-phenyl)-amidrazon]**<sup>1)</sup>. B. Beim Zerreiben von [4-Chlor-phenylhydrazono]-chloroessigsäure-äthylester oder von [4-Chlor-phenylhydrazono]-bromessigsäure-äthylester (s. u.) mit Ammoniakwasser (BOWACK, LAPWORTH, Soc. 87, 1866). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°.

**[4-Chlor-phenylhydrazono]-chloroessigsäure-äthylester**, **Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(4-chlor-phenylhydrazon)]**  $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor in die essigsäure Lösung von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, S. 360), neben Phenylhydrazono-chloroessigsäure-äthylester (S. 270) (B., L., Soc. 87, 1862). — Gelbe Nadeln oder Platten (aus Petroläther). F: 145—146°.

**[4-Chlor-phenylhydrazono]-bromessigsäure-äthylester**, **Oxalsäure-äthylester-[bromid-(4-chlor-phenylhydrazon)]**  $C_{10}H_{10}O_2N_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-chlor-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([4-Chlor-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester, S. 430) in Eisessig durch Einw. von Brom (B., L., Soc. 87, 1861). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°.

**[4-Chlor-phenylhydrazono]-bromessigsäure-1-menthylester**, **Oxalsäure-1-menthylester-[bromid-(4-chlor-phenylhydrazon)]**  $C_{18}H_{24}O_2N_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{18}$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-acetessigsäure-1-menthylester (Bd. VI, S. 40) und 4-Chlor-benzol-diazoniumsulfat-(1) bei Gegenwart von Natriumacetat (LAPWORTH, Soc. 83, 1129). —

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

Gelbe Prismen oder Pyramiden (aus Ameisensäureester). F: 147—148°;  $[a]_D^{20}$ : — 67,61° 0,4012 g in 25 ccm Benzol).

**4-Äthyl-2-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_{12}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus Äthylsenfö (Bd. IV, S. 123) und 4-Chlor-phenylhydrazin in alkoh. Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* **32**, 1081; GROSCH, Dissertation [Berlin 1898], S. 23). — F: 137—138° (M.; G.). — Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit etwas Salzsäure in 4-Äthyl-1-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.) über (M.; G.).

**4-Phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 4-Chlor-phenylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in äther. Lösung (HEWITT, *Soc.* **59**, 212) oder in alkoholischer Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — Tafeln (aus Alkohol). F: 149° (HE.), 150° (M.). Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit etwas Salzsäure in 4-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.) über (M.; GROSCH, Dissertation [Berlin 1898], S. 24).

**2,4-Bis-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{11}N_3Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 4-Chlor-phenylhydrazin und 4-Chlor-phenylsenfö (Bd. XII, S. 616) in alkoh. Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* **32**, 1081; GROSCH, Dissertation [Berlin 1898], S. 27). — F: 142° (M.; G.). Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit etwas Salzsäure in 1,4-Bis-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.) über (M.; G.).

**1-[4-Chlor-phenyl]-semicarbazid**  $C_7H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Lösungen von 4-Chlor-phenylhydrazin-hydrochlorid und Kaliumcyanat (HEWITT, *Soc.* **63**, 872). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Schwefelammonium versetzte alkoholische Lösung von [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-amid (Syst. No. 2092) (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2081). — Krystalle (aus Alkohol). F: 232° (HA., SCH.), 233—234° (HE.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (HE.). — Wird durch Kaliumpermanganat in [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-amid zurückverwandelt (HA., SCH.).

**N'-[4-Chlor-anilino]-N,N'-diphenyl-guanidin**  $C_{15}H_{17}N_4Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Benzolazoameisensäure-[N,N'-diphenyl-amidin] (Syst. No. 2092) mit alkoh. Salzsäure auf 40—50° (BUSCH, BRANDT, *B.* **39**, 1398). Aus 4-Chlor-phenylhydrazin und Carbidiphenylimid (Bd. XII, S. 449) (BU., BR.). — Benzolhaltige Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 154°. Wird durch Umkrystallisieren aus Äther + Petroläther benzolfrei erhalten. Leicht löslich in Benzol und Äther, etwas schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Gasolin. — Wird von Quecksilberoxyd zu [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-[N,N'-diphenyl-amidin] (Syst. No. 2092) oxydiert. —  $C_{15}H_{17}N_4Cl + HCl$ . Säulen. F: 216°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser.

**1-[4-Chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_7H_8N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) oder 4-Chlor-benzol-anti-diazocyanid-(1) (Syst. No. 2092) (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2081). — Nadeln. F: 198°.

**4-Äthyl-1-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_9H_{12}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Durch Erhitzen der alkoh. Lösung von 4-Äthyl-2-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) mit einigen Tropfen Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1084; GROSCH, Dissertation [Berlin 1898], S. 23). — F: 175° (M.; G.).

**4-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Durch Kochen der alkoh. Lösung von 4-Phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) mit etwas Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1084; GROSCH, Dissertation [Berlin 1898], S. 24). — F: 176—177° (M.; G.).

**1,4-Bis-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{11}N_3Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Durch Erhitzen der alkoh. Lösung von 2,4-Bis-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) mit einer Spur Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1084; GROSCH, Dissertation [Berlin 1898], S. 27). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (M.; G.).

**Glyoxylsäure-[4-chlor-phenylhydrazon]**  $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Chlor-phenylhydrazin und Dichloressigsäure (Bd. II, S. 202) beim Erhitzen mit Pottasche in wäßrig-alkoholischer Lösung (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] **75**, 136). — Rote

Krystalle. F: 142° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, kaum in Gasolin.

[4-Chlor-phenylhydrazon]-chloroessigsäure-äthylester  $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. S. 428.

[4-Chlor-phenylhydrazon]-bromessigsäure-äthylester und -1-menthylester  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  s. S. 428.

Brenztraubensäure - [4-chlor-phenylhydrazon]  $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) und salzsaurem 4-Chlor-phenylhydrazin in wäbr. Lösung (HEWITT, *Soc.* 63, 873). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 199°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Brenztraubensäureäthylester - [4-chlor-phenylhydrazon]  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Brenztraubensäure-[4-chlor-phenylhydrazon] (s. o.) durch Erwärmen mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure (H., *Soc.* 63, 873). — Krystalle (aus wäbr. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-chlor-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([4-Chlor-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester)  $C_{13}H_{13}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 632) und 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) in wäbrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (KJELLIN, *B.* 30, 1967). — F: 83°.

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-chlor-phenylhydrazono]-buttersäure-1-menthylester ([4-Chlor-benzolazo]-acetessigsäure-1-menthylester)  $C_{20}H_{27}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Aus 4-Chlor-benzol-diazoniumsulfat-(1) und Acetessigsäure-1-menthylester (Bd. VI, S. 40) bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (LAPWORTH, *Soc.* 83, 1123). — Gelbe Platten oder Prismen (aus heißem Essigester). F: 103–105°. Zeigt Mutarotation;  $[\alpha]_D$  beträgt in Benzol (0,4010 g in 25 ccm Benzol), zunächst  $-15,43^\circ$  und steigt im Laufe von 8 Tagen bis  $-55,79^\circ$ .

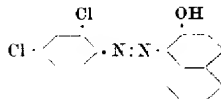
p-Chinon-carbonsäure-mono-[4-chlor-phenylhydrazon]  $C_{13}H_9O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 4'-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) und 4'-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(2)  $C_6H_4Cl \cdot N : N : C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

Chlor-nitro-amino-o-chinon-imid-[4-chlor-phenylhydrazon]  $C_{12}H_9O_2N_5Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C_6HCl(NO_2)(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 5,4'-Dichlor-3-nitro-2,6-diamino-azobenzol  $C_6H_4Cl \cdot N : N : C_6HCl(NO_2)(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

N-Benzolsulfonyl-N'-cyan-N-[4-chlor-phenyl]-hydrazin,  $\alpha$ -Benzolsulfonyl- $\beta$ -cyan-4-chlor-phenylhydrazin  $\cdot C_{13}H_{10}O_2N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$ . B. Beim Eintragen einer alkoh. Lösung von 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) oder 4-Chlor-benzol-anti-diazocyanid-(1) (Syst. No. 2092) in eine alkoh. Lösung von Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* 30, 2556). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). Zersetzt sich bei 131°. Kaum löslich in Ligroin, sehr schwer in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Aceton. — Wird von Alkalien in 4-Chlor-benzol-anti-diazocyanid-(1) und Benzolsulfinsäure zerlegt.

Thionyl-4-chlor-phenylhydrazin  $C_6H_5ON_2ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : SO$ . B. Beim Schütteln von 4-Chlor-phenylhydrazin, gelöst in Essigsäure, mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) (KLIEESEN, *B.* 27, 2551). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. — Bildet mit Brom 4-Chlor-benzol-diazoniumperbromid-(1) (Syst. No. 2193). Beim Erhitzen mit Thionylchlorid entsteht 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193).

Naphthochinon-(1,2)-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-(1)  $C_{16}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [2,4-Dichlor-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2120.



6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-(2)  $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 2,4'-Dichlor-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol  $C_6H_3Cl_2 \cdot N : N : C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

$\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-äthyl]-2,4-dichlor-phenylhydrazin, Acethydroximsäure-[2,4-dichlor-phenylhydrazid] bzw. [ $\alpha$ -Hydroxylamino-äthyliden]-2,4-dichlor-phenylhydrazin, Acethydroxamsäure-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]  $C_8H_9ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH : C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot OH) \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid

entsteht beim gelinden Erwärmen von [4-Chlor-benzolazo]-acetaldoxim  $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) mit rauchender Salzsäure (BAMBERGER, B. 35, 61; B., FREI, B. 35, 82). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F:  $138^\circ$  (Zers.) (B., F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (B., F.). — Geht durch Oxydation in [2.4-Dichlor-benzolazo]-acetaldoxim  $C_6H_3Cl_2 \cdot N:N \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) über (B., F.). —  $C_6H_5ON_2Cl_2 + HCl$ . Nadeln. F:  $192-193^\circ$  (B., F.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther (B., F.).

[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-2.4-dichlor-phenylhydrazin, „Nitroacetaldehyd-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]“ ( $[2.4\text{-Dichlor-benzolazo}]\text{-nitroäthan}$ )  $C_6H_3O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Man versetzt die Lösung von 2.4-Dichlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Natriumacetat und darauf mit einer Lösung von Nitroäthan (Bd. I, S. 99) in Natronlauge (BAMBERGER, B. 35, 61; B., FREI, B. 35, 84). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $95,5^\circ$  (B., F., B. 35, 84). Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und heißem Petroläther (B., F., B. 35, 84). — Liefert starke Einw. von alkoh. Schwefelammonium [2.4-Dichlor-benzolazo]-acetaldoxim  $C_6H_3Cl_2 \cdot N:N \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) (B., F., B. 35, 1090).

N'-Benzoyl-N-[2.4-dichlor-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl-2.4-dichlor-phenylhydrazin  $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoyl-[2.4-dichlor-phenyl]-diimid (Syst. No. 2092) durch Behandlung mit Phenylhydrazin in Äther (PONZIO, G. 39 I, 664) oder durch Erhitzen mit absol. Alkohol (P., G. 39 II, 324). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F:  $166^\circ$ ; etwas löslich in kaltem Äther, leicht in warmem, schwer in kaltem Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther (P., G. 39 I, 665).

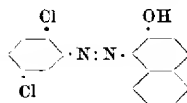
N'-[2.4-Dichlor-anilino]-N,N'-diphenyl-guanidin  $C_{15}H_{16}N_4Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-[N,N'-diphenyl-amidin] (Syst. No. 2092) mit alkoh. Salzsäure auf  $40-50^\circ$  (BUSCH, BRANDT, B. 39, 1399). — Zu Drusen vereinigte Prismen (aus Äther + Petroläther). F:  $125^\circ$ . Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. — Wird von Quecksilberoxyd zu [2.4-Dichlor-benzolazo]-ameisensäure-[N,N'-diphenyl-amidin] oxydiert. —  $C_{15}H_{16}N_4Cl_2 + HCl$ . Stäbe (aus Alkohol-Äther). Färbt sich gegen  $225^\circ$  dunkel, schmilzt bei  $242^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser.

2.5-Dichlor-phenylhydrazin  $C_6H_6N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (ZETTEL, B. 26, 2472; HERSCHMANN, B. 27, 767). Durch Diazotieren von 2.5-Dichlor-anilin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Zinnchlorür und Salzsäure (NOELTING, KOPP, B. 38, 3510). — Nadeln (aus heißem Wasser) von schwach aromatischem Geruch. F:  $105^\circ$  (Z.; N., K.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig (N., K.). Färbt sich beim Liegen an der Luft gelblich (N., K.). Reduziert FEHLING'sche Lösung (Z.; N., K.). —  $C_6H_6N_2Cl_2 + HCl$ . Nadelchen (aus verd. Salzsäure) (Z.).

4-Nitro-benzaldehyd-[2.5-dichlor-phenylhydrazon]  $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 2.5-Dichlor-phenylhydrazin und 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) in siedender Eisessiglösung (NOELTING, KOPP, B. 38, 3511). — Orangefarbene Nadeln. F:  $220^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Aceton, Benzol, Eisessig.

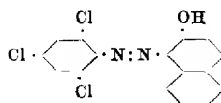
2.5-Dichlor-p-quinon-imid-[2.5-dichlor-phenylhydrazon]  $C_{12}H_7N_3Cl_4 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C_6H_2Cl_2 \cdot NH$ . Vgl. hierzu 2.5.2'.5'-Tetrachlor-4-amino-azobenzol  $C_6H_3Cl_2 \cdot N:N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2172.

Napthoquinon - (1.2) - [2.5 - dichlor - phenylhydrazon] - (1)  $C_{16}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6 \cdot O$ . Vgl. hierzu [2.5-Dichlor-benzol] - <1 azo 1> - naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2120.



4-Dimethylamino-benzaldehyd-[2.5-dichlor-phenylhydrazon]  $C_{15}H_{15}N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) und 2.5-Dichlor-phenylhydrazin (NOELTING, KOPP, B. 38, 3511). — Gelbe Krystalle. F:  $120^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, sonst leicht löslich.

Napthoquinon - (1.2) - [2.4.6-trichlor-phenylhydrazon] - (1)  $C_{16}H_8ON_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6 \cdot O$ . Vgl. hierzu [2.4.6-Trichlor-benzol] - <1 azo 1> - naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2120.





$\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-äthyl]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin, Acethydroximsäure-[2.4.6-trichlor-phenylhydrazid] bezw. [ $\alpha$ -Hydroxylamino-äthyliden]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin, Acethydroxamsäure - [2.4.6 - trichlor - phenylhydrazon]  $C_6H_3Cl_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$  bezw.  $C_6H_3Cl_3 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot OH) \cdot CH_3$ . B. Beim 12-stdg. Stehen von [2.4-Dichlor-benzolazo]-acetaldoxim  $C_6H_3Cl_2 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) in ätherischer, mit Chlorwasserstoff gesättigter Lösung (BAMBERGER, B. 35, 61; B., FREI, B. 35, 86). Entsteht auch bei der Einw. äther. Salzsäure auf [2.4.6-Trichlor-benzolazo]-acetaldoxim (Syst. No. 2092), neben anderen Produkten (B.; B., F., B. 35, 89). Aus „Nitroacetaldehyd-[2.4.6-trichlor-phenylhydrazon]“ (s. u.) und alkoh. Schwefelammonium (B., F., B. 35, 1090). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 156,5° (Zers.) (B., F., B. 35, 87, 90). Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol (B., F., B. 35, 90). — Ferrichlorid oxydiert zu [2.4.6-Trichlor-benzolazo]-acetaldoxim (Syst. No. 2092) (B., F., B. 35, 90).

[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin, „Nitroacetaldehyd-[2.4.6-trichlor-phenylhydrazon]“ ([2.4.6-Trichlor-benzolazo]-nitroäthan)  $C_6H_3Cl_3 \cdot O_2N \cdot CH_2$  bezw.  $C_6H_3Cl_3 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Man versetzt eine Lösung von 2.4.6-Trichlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) mit Natriumacetat und darauf mit einer Lösung von Nitroäthan (Bd. I, S. 99) in Alkalilauge (BAMBERGER, FREI, B. 35, 87). — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 98° (B., F., B. 35, 88). Leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton und siedendem Alkohol (B., F., B. 35, 88). In verd. Alkalien mit weinroter Farbe löslich (B., F., B. 35, 88). — Liefert durch Einw. von alkoh. Schwefelammonium  $\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-äthyl]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin (s. o.) (B., F., B. 35, 1090).

#### b) Brom-Derivate des Phenylhydrazins.

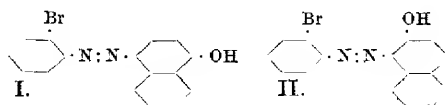
2-Brom-phenylhydrazin  $C_6H_7N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus 2-Brom-anilin (Bd. XII, S. 631) durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Zinnchlorür und Salzsäure (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, J. pr. [2] 75, 137). — Nadeln. F: ca. 48°.

N,N'-Bis-[2-brom-phenyl]-hydrazin, 2,2'-Dibrom-hydrazobenzol  $C_{12}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . B. Aus 2,2'-Dibrom-azobenzol (Syst. No. 2092) mit alkoh. Schwefelammonium (JANOVSKY, ERB, B. 20, 364). — F: 82°.

p-Chinon-mono-[2-brom-phenylhydrazon]  $C_{12}H_9ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 2'-Brom-4-oxy-azobenzol  $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

4-Methyl-o-chinon-[2-brom-phenylhydrazon]-(2)  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 2'-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol  $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

Naphthochinon-mono-[2-brom-phenylhydrazon]  $C_{16}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [2-Brom-benzol]-<1 azo 4>-naphthol-(1) (Formel I), Syst. No. 2119, und [2-Brom-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (Formel II), Syst. No. 2120.



Salicylal-2-brom-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-[2-brom-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und 2-Brom-phenylhydrazin in alkoh. Lösung (AUWERS, A. 365, 314, 328). — Gelbe Spieße (aus Ligroin). F: 111—112°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2-Acetoxy-benzaldehyd-[2-brom-phenylhydrazon], Acetylsalicylaldehyd-[2-brom-phenylhydrazon]  $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Acetylsalicylaldehyd (Bd. VIII, S. 44) und 2-Brom-phenylhydrazin in Alkohol (AU., A. 365, 328). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit Eisessig Salicylaldehyd-[acetyl-(2-brom-phenyl)-hydrazon] (s. u.).

2-Benzoyloxy-benzaldehyd-[2-brom-phenylhydrazon], Benzoylsalicylaldehyd-[2-brom-phenylhydrazon]  $C_{20}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) und 2-Brom-phenylhydrazin in alkoh. Lösung (AU., A. 365, 315, 328). — Hellgelbe Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Petroläther.

Salicylaldehyd-[acetyl-(2-brom-phenyl)-hydrazon]  $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot CH_3) : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Kochen des Acetylsalicylaldehyd-[2-brom-phenylhydrazons] (s. o.) mit Eisessig (AU., A. 365, 316, 328). — Spieße (aus Ligroin). F: 142—143°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

**Glyoxylsäure-[2-brom-phenylhydrazon]**  $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$ . Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 137).

a) Höhererschmelzende Form. *B.* Neben der niedriger schmelzenden Form bei mehrstündigem Kochen von 2-Brom-phenylhydrazin und Dichloressigsäure (Bd. II, S. 202) mit Pottasche in wäbrig-alkoholischer Lösung; man verdampft den Alkohol, säuert an und zerlegt das ausgefällte Gemisch durch Auskochen mit viel Benzol, in dem die höherschmelzende Form fast unlöslich ist (B., M.). Bei der Einw. von 2-Brom-benzol-diazoniumacetat-(1) auf Malonsäure (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] 71, 374; vgl. B., M.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 160° (B., M.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Benzol, Alkohol, Chloroform (B., M.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 154°; sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer in siedendem Wasser, kaum löslich in Petroläther (B., M.).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-brom-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([2-Brom-benzol-azo]-acetessigsäure-äthylester)**  $C_{12}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kuppelung von diazotiertem 2-Brom-anilin mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) (KJELLIN, *B.* 30, 1968). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 65–70°.

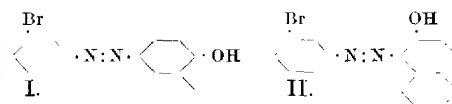
**3-Brom-phenylhydrazin**  $C_6H_7N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man diazotiert 3-Brom-anilin (Bd. XII, S. 633) mit Natriumnitrit und Salzsäure und reduziert das entstandene 3-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GOMBERG, CAMPBELL, *Am. Soc.* 20, 788). — Farblose Flüssigkeit. — Gibt mit Methylsenfö (Bd. IV, S. 77) in Alkohol bei höherer Temperatur 4-Methyl-1-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 434) (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4606). Liefert mit Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol bei Gegenwart von Essigsäure 4-Phenyl-2-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.), ohne Lösungsmittel 4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 434) (B., R.).

**N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-hydrazin, 3,3'-Dibrom-hydrazobenzol**  $C_{12}H_9N_2Br_2 = C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3Br$ . Aus 3,3'-Dibrom-azoxybenzol (Syst. No. 2207) und alkoh. Schwefelammonium beim Kochen unter Rückfluß (GABRIEL, *B.* 9, 1406). — Prismen. *F.*: 107–109°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und warmem Alkohol. — Wird von Ferrichlorid zu 3,3'-Dibrom-azobenzol (Syst. No. 2092) oxydiert. Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in 2,2'-Dibrom-benzidin (Bd. XIII, S. 234) über.

**p-Chinon-mono-[3-brom-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_9ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 3'-Brom-4-oxy-azobenzol  $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**4-Methyl-o-chinon-[3-brom-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 3'-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol  $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Naphthochinon-mono-[3-brom-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [3-Brom-benzol]-<1 azo 4>-naphthol-(1) (Formel I), Syst. No. 2119, und [3-Brom-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (Formel II), Syst. No. 2120.



**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[3-brom-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{16}H_{15}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 3'-Brom-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol  $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-3-brom-phenylhydrazin, ( $\gamma$ -[3-Brom-benzolazo]- $\gamma$ -nitro- $\alpha$ -propylen)**  $C_9H_5O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des  $\gamma$ -Nitro- $\alpha$ -propylens (Bd. I, S. 203) und 3-Brom-benzol-diazoniumsulfat-(1) (Syst. No. 2193) in Gegenwart von Natriumacetat (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 25, 1706). — Hellbraunrote Krystalle. *F.*: 93–94°. Leicht löslich in absol. Alkohol.

**4-Phenyl-2-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Brom-phenylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol in Gegenwart von Eisessig (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4606). — Krystalle. *F.*: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Äther und Benzol. — Geht beim Schmelzen in 4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 434) über.

**4-Phenyl-2-[3-brom-phenyl]-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[4-phenyl-2-(3-brom-phenyl)-thiosemicarbazon]**  $C_{20}H_{16}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Phenyl-2-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) und Benzaldehyd (B., R., *B.* 42, 4607). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). *F.*: 164°.

**4-Methyl-1-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_9N_3BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Brom-phenylhydrazin und Methylsenföhl (Bd. IV, S. 77) in Alkohol bei höherer Temperatur (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4607; vgl. MARCKWALD, *B.* 32, 1085). — Blättchen. *F.*: 175° (Zers.) (B., R.).

**4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Brom-phenylhydrazin und Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) ohne Lösungsmittel (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4607; vgl. MARCKWALD, *B.* 32, 1085). Beim Schmelzen von 4-Phenyl-2-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 433) (B., R.). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 159—160° (B., R.).

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-brom-phenylhydrazon] ([3-Brom-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in 2 Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (vgl. HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2266).

a) Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. Man löst die  $\beta$ -Form (s. u.) in Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol auf und fällt mit Salzsäure (MARQUARDT, *J. pr.* [2] 52, 162). — *F.*: 153°. 100 g Benzol lösen bei 15° 0,8348 g. Geht beim Kochen mit Alkohol wie auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die  $\beta$ -Form über.

b) Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man löst 8,5 g 3-Brom-anilin (Bd. XII, S. 633) in Eisessig, fügt etwas Wasser und 13 g 33%iger Salzsäure hinzu und diazotiert bei 0° mit einer Lösung von 3,5 g Natriumnitrit; dann kühlt man in einer Kältemischung ab, trägt 6 g Cyanessigester (Bd. II, S. 585) ein, salzt nach  $\frac{1}{2}$  Stde. das Reaktionsprodukt durch krystallisiertes Natriumacetat aus und krystallisiert mehrmals aus Alkohol um (M., *J. pr.* [2] 52, 162). Entsteht aus der  $\alpha$ -Form beim Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Alkohol (M.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. 100 g Benzol lösen bei 15° 5,2039 g.

**4-Brom-phenylhydrazin**  $C_6H_7N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man gibt 20 g Phenylhydrazin zu 200 g Salzsäure (D: 1,19) und läßt zu der so erhaltenen Suspension von salzsaurem Phenylhydrazin bei 0° 22,5 g Brom tropfen; das salzsaure Phenylhydrazin geht hierbei zum Teil als 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Lösung, zum Teil wandelt es sich in das sehr schwer lösliche salzsaure 4-Brom-phenylhydrazin um; dieses wird nach 24-stdg. Stehen abfiltriert und mit starker Salzsäure gewaschen; die salzsaure Mutterlauge, die das Brom-benzoldiazoniumchlorid enthält, versetzt man zur Reduktion des letzteren mit 60 g käuflichem Zinnchlorür; dieses geht sofort in Lösung, aus der Lösung scheidet sich das 4-Brom-phenylhydrazin als salzsaures Salz bzw. Zinndoppelsalz aus (L. MICHAELIS, *B.* 26, 2190). Man versetzt ein gut gekühltes Gemisch von 50 g Aceton-phenylhydrazon (S. 129) und 250 g Chloroform allmählich mit einer Lösung von 55 g Brom in 100 g Chloroform; man läßt einen Tag stehen, filtriert, kocht den Rückstand mit Wasser aus und fällt die filtrierte wäßrige Lösung durch Natronlauge (P. MEYER, *A.* 272, 215; VOTOČEK, Jířč, *Bl.* [4] 33 [1923], 922; C. 1925 II, 1026; HUMPHREYS, BLOOM, EVANS, *Soc.* 123 [1923], 1768). Durch Bromieren von Aceton-phenylhydrazon in absol. Äther und Kochen des erhaltenen Aceton-[4-brom-phenylhydrazons] (S. 435) mit Salzsäure am Rückflußkühler (FREER, *Am.* 21, 29). Man stellt durch Eintragen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-benzol-diazoniumnitrat-(1) in eine kalt gehaltene Lösung von 2 Mol.-Gew. Dinatriumsulfit  $Na_2SO_3$  das Natriumsalz der 4-Brom-benzol-diazosulfonsäure-(1) dar, bringt das Salz unter Zusatz von etwas Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung und trägt in die auf ca. 30° abgekühlte Lösung Eisessig und Zinkstaub bis zur Entfärbung ein; man erwärmt dann kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtriert und versetzt das erkaltete Filtrat mit dem doppelten Volum Salzsäure; es scheidet sich alsbald das salzsaure 4-Brom-phenylhydrazin ab (ELSINGHORST, Dissertation [Erlangen 1884], S. 13, 15). Aus Kalium-4-brom-benzol-isodiazotat-(1) (Syst. No. 2193) in verd. Natronlauge durch Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam unter Eiskühlung (BAMBERGER, *B.* 30, 216). Aus Kalium-4-brom-benzol-normaldiazotat-(1) (Syst. No. 2193) in Natronlauge durch Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam bei 0° (HANTZSCH, *B.* 30, 340; 32, 1719). Durch Reduktion von 4-Brom-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) in absol. Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig (E., Diss., S. 11). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol), Blättchen (aus Ligroin). *F.*: 105,5° (BAM.), 105—106° (FREER), 106° (NEUFELD, *A.* 248, 95), 107° (L. MR.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich schwer löslich in Ligroin (N.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* 89, 997. — Zerfällt, über den Schmelzpunkt erhitzt, unter reichlicher Abscheidung von Kohle und Bildung von Ammoniumbromid, 4-Brom-anilin und anderen Produkten (E.). 4-Brom-phenylhydrazin färbt sich an der Luft braun (P. MEY.; V., J.). Beim Einleiten von Sauerstoff in die alkoholisch-alkalische Lösung entsteht unter Stickstoffentwicklung hauptsächlich Brombenzol (CHATTAWAY, *Soc.* 91, 1329); ähnlich ist die Wirkung von oxydierenden Metalloxyden, von Permanganaten und Chromaten (CH., *Soc.* 93, 270). Reduziert FEHLINGSCHE Lösung und ammoniakalische

Silbernitratlösung (E.). Wird von Zink und Salzsäure zu 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) reduziert (P. MEY.; V., J.). —  $C_6H_7N_2Br + HCl$ . Blättchen oder Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (E.). — Sulfat. Blättchen (aus Wasser) (E.). — Pikrat  $C_6H_7N_2Br + C_6H_3O_7N_3$  (V., J.). Rotgelbe Tafelchen. Schmilzt gegen  $132^\circ$  unter Zersetzung; schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (P. MEY.).

Verbindung  $C_{24}H_{25}O_7N_2Br$  (4-Brom-phenylhydrazon der Äthylxanthophansäure) s. Bd. III, S. 880.

Verbindung  $C_{26}H_{27}O_4N_2Br$  aus 4-Brom-phenylhydrazin und der Verbindung  $C_{20}H_{22}O_5$ , Bd. III, S. 881, s. bei dieser.

Verbindung  $C_{12}H_{11}O_7N_2Br(?)$ . B. Beim Erhitzen von Glykuronsäure (Bd. III, S. 884) in Wasser mit einer vorher zum Sieden erhitzten Lösung von 4-Brom-phenylhydrazin-hydrochlorid und Natriumacetat (NEUBERG, B. 32, 2396; P. MAYER, NEUBERG, H. 29, 260, 264; vgl. indessen GOLDSCHMIEDT, ZERNER, M. 33 [1912], 1217). — Hellgelbe Nadeln (aus  $60\%$ igem Alkohol). F:  $236^\circ$ ; ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und in heißem  $60\%$ igem Alkohol, sonst sehr wenig löslich (N., B. 32, 2396).  $[\alpha]_D^{20}$ : —  $369^\circ$  (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol) (N., B. 32, 3386).

N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-hydrazin, 4-Brom-hydrazobenzol  $C_{12}H_{11}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Brom-azobenzol (Syst. No. 2092) bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium (JANOVSKY, ERB, B. 20, 364). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F:  $115^\circ$  (JAN., E.). Umlagerung bezw. Spaltung bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure: JACOBSON, GROSSE, A. 303, 319.

N,N'-Bis-[4-brom-phenyl]-hydrazin, 4,4'-Dibrom-hydrazobenzol  $C_{12}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . B. Aus 4,4'-Dibrom-azobenzol (Syst. No. 2092) beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung (WERIGO, A. 165, 192). — Nadeln. F:  $130^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Erhitzen für sich auf  $160^\circ$  (WE.) oder beim Kochen mit Salzsäure (CALM, HEUMANN B. 13, 1182) 4,4'-Dibrom-azobenzol und 4-Brom-anilin.

Äthyliden-4-brom-phenylhydrazin, Acetaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon]  $C_8H_9N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$ . B. Aus Acetaldehyd und 4-Brom-phenylhydrazin (NEUFELD, A. 248, 95). Durch Bromieren von Äthyliden-phenylhydrazin (S. 127) in absol. Äther unter Kühlung (FREER, Am. 21, 31). — Gelbe Nadeln oder Platten (aus Ligroin). F:  $83^\circ$  (N.),  $87^\circ$  (F.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, Soc. 89, 986. Oxydiert sich bei  $100^\circ$  so rasch, daß Explosion eintreten kann (FR.).

[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-4-brom-phenylhydrazin  $C_8H_8O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$  s. S. 443.

Isopropyliden-[4-brom-phenylhydrazin], Aceton-[4-brom-phenylhydrazon]  $C_9H_{11}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . B. Man löst 4-Brom-phenylhydrazin in Aceton und fällt mit Wasser (NEUFELD, A. 248, 95). Entsteht auch beim Bromieren von Aceton-phenylhydrazon (S. 129) in absoluter ätherischer Lösung unter Kühlung (FREER, B. 30, 737; Am. 21, 29). — Weiße Blättchen oder Tafeln (aus Ligroin). F:  $93^\circ$  (N.),  $95^\circ$  (BAMBERGER, B. 30, 217),  $98-99^\circ$  (F., Am. 21, 29). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, Soc. 89, 990. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft (F.); schüttelt man in Ligroin suspendiertes Aceton-[4-brom-phenylhydrazon] mit Luft bei Wintertemperatur, so entsteht das Peroxyd des Aceton-[4-brom-phenylhydrazons] (s. u.) (F.; vgl. BUSCH, DIETZ, B. 47 [1914], 3289). Aceton-[4-brom-phenylhydrazon] gibt beim Kochen mit Salzsäure 4-Brom-phenylhydrazin (S. 434) (F.). Verbindet sich mit Blausäure zu  $\alpha$ -[ $\beta$ -(4-Brom-phenyl)-hydrazino]-isobuttersäure-nitril  $C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$  (S. 446) (F.).

Peroxyd des Aceton-[4-brom-phenylhydrazons]  $C_9H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N \cdot \underset{O_2}{C} (CH_3)_2$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BUSCH, DIETZ, B. 47 [1914], 3279. — B. Beim Schütteln von Aceton-[4-brom-phenylhydrazon] (s. o.), suspendiert in Ligroin, mit Luft bei Wintertemperatur (F., B. 30, 737; Am. 21, 32). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). Schmilzt bei  $45-47^\circ$  unter Zersetzung (B., D.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinspatel (F.). Zersetzt sich an der Luft rasch und explosionsartig (F.). Wird in absolut-alkoholischer Lösung von Natriumamalga in Aceton-[4-brom-phenylhydrazon] zurückverwandelt (F.).

[d-Campher]-[4-brom-phenylhydrazon]  $C_{16}H_{21}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : \underset{H_3C}{C} > C_8H_{14}$ . B.

Bei 24-stgd. Stehen der Lösung von 1 Mol.-Gew. d-Campher (Bd. VII, S. 101) und 1 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin in starker Essigsäure (TIEMANN, B. 28, 2191). — Schwach gelbe Blättchen (aus Alkohol). F:  $101^\circ$ . Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich

in Wasser. Zersetzt sich an der Luft. Gibt beim Erwärmen mit Essigsäure  $\beta$ -Acetyl-4-brom-phenylhydrazin (S. 443).

**4-Brom-phenylhydrazon des 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4)**  $C_{14}H_{13}N_2Cl_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH:CH \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} CHCl_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix} >$ . B. Beim Vermischen der heißen konzentrierten alkoholischen Lösungen von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Bd. VII, S. 149) und 4-Brom-phenylhydrazin (AUWERS, KEIL, B. 35, 4213). — Gelbe Prismen (aus viel Ligroin + etwas Benzol). F: 96°. Leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin.

**Pseudojonon-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{25}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH : CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . B. Entsteht aus Pseudojonon (Bd. I, S. 757) durch Einw. von 4-Brom-phenylhydrazin in Eisessig und Fällung mit Wasser zuerst als Öl, das in der Kältemischung erstarrt (TIEMANN, B. 31, 846). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102° bis 104°. Sehr zersetzlich und aus diesem Grunde nicht analysiert.

**$\beta$ -Jonon-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{25}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C < \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$ . B. Aus  $\beta$ -Jonon (Bd. VII, S. 167) und 4-Brom-phenylhydrazin in konzentrierter essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur (T., B. 31, 872). — Rechteckige Tafeln (aus Ligroin). F: 115—116° (T.). In Eisessig, Methylalkohol und anderen Mitteln leichter löslich als  $\alpha$ -Jonon-[4-brom-phenylhydrazon] (s. u.), auch leichter zersetzlich als dieses (T.). — Geht beim Kochen mit Eisessig in eine bei 165° schmelzende isomere Verbindung über (CHURR, C. 1904 I, 281; vgl. T., KRÜGER, B. 28, 1756).

**$\alpha$ -Jonon-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{25}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot HC < \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C(CH_3) : CH \end{smallmatrix} > CH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Jonon (Bd. VII, S. 168) und 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (TIEMANN, B. 31, 877; vgl. T., KRÜGER, B. 28, 1755). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Wahrscheinlich monoklin (DEECKE, B. 31, 852). Erweicht bei 135°, schmilzt scharf bei 142—143° (T., B. 31, 852, 877). Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig (T., K.). Wird durch siedenden Eisessig nicht verändert (CHURR, C. 1904 I, 281).

**$\alpha$ -Iron-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{25}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot HC < \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ CH(CH_3) \cdot CH \end{smallmatrix} > CH$ . B. Aus  $\alpha$ -Iron (Bd. VII, S. 169) und 4-Brom-phenylhydrazin (Höchstes Farb., D. R. P. 164505; C. 1905 II, 1749). — Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 127—129°.

**$\beta$ -Iron-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{25}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot HC < \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH$ . B. Aus  $\beta$ -Iron (Bd. VII, S. 169) und 4-Brom-phenylhydrazin (TIEMANN, KRÜGER, B. 28, 1757). — Nadeln. F: 168—170° (T., K.), 174—175° (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* 1, 488). Schwerer löslich als das  $\alpha$ -Jonon-[4-brom-phenylhydrazon] (s. o.), besonders in Eisessig und Methylalkohol (T., K.).

**Camphenilidenacetone-[4-brom-phenylhydrazon]** (vgl. Bd. VII, S. 170)  $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \text{---} CH \text{---} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \text{---} CH \text{---} CH_2 \end{array}$   
 $C_{19}H_{25}N_2Br$ , s. nebenstehende Formel.  
 F: 114—115° (Chem. Fabr. SCHERING, C. 1903 I, 269).  $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH \text{---} CH \text{---} CH_2$

**Isoiron-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{25}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_{13}H_{20}$ . B. Aus Isoiron (Bd. VII, S. 174) und 4-Brom-phenylhydrazin (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 120559; C. 1901 I, 1219). — Krystalle. F: 161—163°.

**Benzal-4-brom-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{11}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Man gibt 6 g Benzaldehyd zu einer Lösung von 10 g 4-Brom-phenylhydrazin in 33 g siedendem Alkohol (BLITZ, SIEDEN, A. 324, 314). Beim Schütteln der Lösung von 4-Brom-phenylhydrazin in warmer, sehr verdünnter Salzsäure mit der entsprechenden Menge Benzaldehyd (P. MEYER, A. 272, 218; vgl. VOTOČEK, JIRŮ, Bl. [4] 33 [1923], 926). — Gelblich-weiße Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Petroläther). F: 127,5° (B., S.). Nimmt beim Aufbewahren rötliche, im Dunkeln nicht verschwindende Färbung an (B., S.). Wird bei der Oxydation in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Luft-sauerstoff unter Bildung von Benzoesäure gespalten (B., S.).

**2-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 4-Brom-phenylhydrazin und 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) (FLASCHNER, M. 26, 1084). Neben  $\alpha$ -[2-Nitro-benzyl]-4-brom-phenylhydrazin (S. 545)

beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) in absol. Alkohol (F., *M.* **26**, 1082). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 184° und 189° (korr.) unter Zersetzung.

**3-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und [3-Nitro-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 198) in Alkohol (OTT, *M.* **26**, 339). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 150—152°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

**4-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) (FLASCHNER, *M.* **26**, 1086). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) auf 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin in alkoh. Lösung (F., *M.* **26**, 1085). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 154—156° (korr.).

**2,4 - Dinitro - benzaldehyd - [4 - brom - phenylhydrazon]** (vgl. Bd. VII, S. 264)  $(C_{13}H_8O_4N_4Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2)$ . Rote Krystalle. F: 226—227°; löslich in Alkohol, Äther und anderen Mitteln, unlöslich in Wasser; die alkoh. Lösung färbt sich mit einem Tropfen Kalilauge tiefblau (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2759).

**2,4,6 - Trinitro - benzaldehyd - [4 - brom - phenylhydrazon]** (vgl. Bd. VII, S. 265)  $(C_{13}H_6O_6N_5Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3)$ . Rotbraune Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 242°; die alkoh. Lösung färbt sich mit einem Tropfen Kalilauge schmutziggrün (S., K., *B.* **39**, 2759).

**Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von Brom auf die gekühlte ätherische Lösung von Acetophenon-phenylhydrazon (S. 139) (FREER, *B.* **30**, 737; *Am.* **21**, 30). Aus Acetophenon und 4-Brom-phenylhydrazin (F., *Am.* **21**, 30). — Würfel (aus Alkohol). Erweicht bei 106° und ist bei 113° vollständig geschmolzen (F., *Am.* **21**, 31). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes (F., *Am.* **21**, 31). — Oxydiert sich leicht an der Luft; schüttelt man in Petroläther suspendiertes Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazon] bei Winterkälte mit Luft, so entsteht das Peroxyd des Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazons] (s. u.) (F., *B.* **30**, 737; *Am.* **21**, 36; vgl. BUSCH, DIETZ, *B.* **47** [1914], 3290).

Peroxyd des Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazons]  $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N \cdot O_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BUSCH, DIETZ, *B.* **47** [1914], 3279, 3290. — *B.* Aus Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazon] (s. o.), in Petroläther suspendiert, durch Einw. von atmosphärischem Sauerstoff bei Winter-temperatur (FREER, *B.* **30**, 737; *Am.* **21**, 36). — Kanariengelbe Prismen oder Nadeln. F: 48° (F.), 48—49° (B., D.). Sehr unbeständig; explodiert nach einiger Zeit (F.). — Wird in alkoh. Lösung von Natriumamalgam bei Gegenwart von Salzsäure zu Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazon] reduziert (F., *Am.* **21**, 37). Einwirkung von Brom: F., *Am.* **21**, 37.

**Cinnamal-4-brom-phenylhydrazin, Zimtaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von Eisessig bei Zimmertemperatur (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4416, 4418). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 139—140°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 1-[4-Brom-phenyl]-5-phenyl-pyrazolin (Syst. No. 3475).

**1-[4-Brom-phenylhydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 4-Brom-phenylhydrazon des  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalins**  $C_{16}H_{15}N_2Br =$

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalin (Bd. VII, S. 370)

und 4-Brom-phenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung (KIPPING, HILL, *Soc.* **75**, 151). — Farblose Prismen (aus Methylalkohol). F: 117—118° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Äther, Essigsäure und Benzol, löslich in heißem Petroläther. Beständiger als das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalins (S. 146).

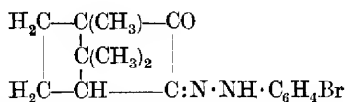
**Glyoxal-bis-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{12}N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Beim Erwärmen von N,N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) mit 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2877). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 241°.

**Succindialdehyd-mono-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Aus Succindialdehyd (Bd. I, S. 767) und 4-Brom-phenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Aldehyd (HARRIES, *B.* **34**, 1497). — Grünliche Blättchen (aus Alkohol). F: 135—136°.

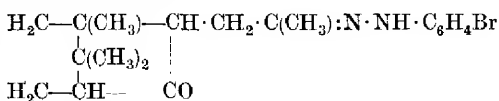
**Diacetyl-oxim-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{12}ON_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diacetylmonoxim (Bd. I, S. 772) und 4-Brom-phenylhydrazin

in Alkohol (PONZIO, *G.* 29 I, 281). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin. Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid Blaufärbung.

**Campherchinon - [4-brom-phenylhydrazon] - (3)**  
 $C_{16}H_{19}ON_2Br$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Mischen verdünnter essigsaurer Lösungen von Campherchinon (Bd. VII, S. 581) und 4-Brom-phenylhydrazin (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 79, 380). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 215—216°; schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigsäure, sehr schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Petroläther (L., CH.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, *Soc.* 91, 1577.



**2<sup>2</sup> - [4-Brom-phenylhydrazon] des 2 - [Propylon - (2<sup>2</sup>) - camphanons - (3)**  
 $C_{19}H_{25}ON_2Br$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[Propylon-(2<sup>2</sup>)]-camphanon-(3) (Bd. VII, S. 597) und 4-Brom-phenyl-

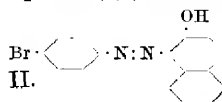
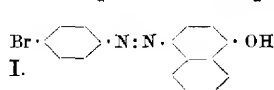


hydrazin (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* 34, 3060). — Prismen. F: 154—156°.

**p-Chinon-mono-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_9ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C_6H_4\cdot O$ . Vgl. hierzu 4'-Brom-4-oxy-azobenzol  $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ , Syst. No. 2112.

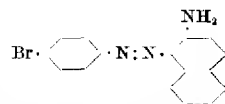
**β-Oximino-α-[4-brom-phenylhydrazono]-α-phenyl-propan, α-Isonitroso-propio-phenon-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{14}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ . *B.* Aus α-Isonitroso-propio-phenon (Bd. VII, S. 677) und 4-Brom-phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PONZIO, ROSSI, *G.* 30 II, 457). — Gelbliche Nadeln. F: 206—207°. — Läßt sich durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in 2-[4-Brom-phenyl]-4-methyl-5-phenyl-1,2,3-triazol (Syst. No. 3809) überführen.

**Naphthochinon-mono-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C_{10}H_6\cdot O$ . Vgl. hierzu [4-Brom-benzol]-<1 azo 4>-naphthol-(1) (Formel I), Syst. No. 2119,



und [4-Brom-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (Formel II), Syst. No. 2120.

**Naphthochinon - (1,2)-imid-(2)-[4-brom-phenylhydrazon]-(1)**  
 $C_{16}H_{12}N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C_{10}H_6\cdot NH$ . Vgl. hierzu [4-Brom-benzol]-<1 azo 1>-naphthylamin-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2181.



**Benzil-bis-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{26}H_{20}N_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$ . *B.* Aus Benzil (Bd. VII, S. 747) und 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung beim Kochen (BILTZ, SIEDEN, *A.* 324, 315). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 233°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, kaum löslich in Wasser.

**γ-Oxo-β,δ-bis-[4-brom-phenylhydrazono]-pentan**  $C_{17}H_{16}ON_4Br_2 = [C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2CO]$ . *B.* Beim Versetzen einer siedenden wäßrig-alkoholischen Lösung von β,γ,δ-Trioxo-pentan (Bd. I, S. 806) mit 4-Brom-phenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 2730). — Braungelbe Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 145° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Aceton, schwer in Alkohol, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin.

**α,γ-Dioxo-β-[4-brom-phenylhydrazono]-α,γ-diphenyl-propan**  $C_{21}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylatlösung bei 0° auf den p-Brom-benzoldiazoäther der Enolform des Acetyl-dibenzoylmethans  $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2193) (DIMROTH, HARTMANN, *B.* 41, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* 50 [1917], 1534; D., Privatmitteilung) oder auf α,γ-Dioxo-β-[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazono]-α,γ-diphenyl-propan (S. 442) (D., H., *B.* 40, 4463). Bei der Einw. von Natriumäthylatlösung in der Kälte auf den p-Brom-benzoldiazoäther der Enolform des Tribenzoylmethans  $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)_2$  (Syst. No. 2193) oder auf α,γ-Dioxo-β-[benzoyl-(4-brom-phenyl)-hydrazono]-α,γ-diphenyl-propan (S. 443); daneben entsteht Benzoesäureäthylester (D., H., *B.* 41, 4024). — Gelbe goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 147—149° (D., H., *B.* 40, 4463).

**1,3,5-Tris-[4-brom-phenylhydrazon] des Cyclohexanhexons, symm. Trichinoyl-tris-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{24}H_{15}O_3N_3Br_3 = (C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C_6H_4(O))_3$ . Vgl. hierzu Tris-[4-brom-benzolazo]-phloroglucin ( $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_4(OH)_3$ , Syst. No. 2131).

**$\alpha$  - Chlor -  $\beta$  - oxy - propionaldehyd - [4 - brom - phenylhydrazon]** (Bd. I, S. 820)  $C_9H_9ON_2ClBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ . Gelbrote Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 61°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich (WOHL, NEUBERG, B. 33, 3103).

**Oxyaceton - [4 - brom - phenylhydrazon], Acetol - [4 - brom - phenylhydrazon]**  $C_9H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Acetol (Bd. I, S. 824) durch salzsaures 4-Brom-phenylhydrazin in wäbr. Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (PALAZZO, CALDARELLA, R. A. L. [5] 14 II, 156; G. 36 I, 595). — Weiße Blättchen (aus 4 Tln. Ligroin + 1 Tl. Benzol). F: 128—130°. Leicht löslich in organischen Solvenzien. Färbt sich an der Luft bald gelb.

**Acetoxyaceton - [4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Acetoxy-aceton (Bd. II, S. 155), salzsaurem 4-Brom-phenylhydrazin in wäbr. Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (P., C., R. A. L. [5] 14 II, 155; G. 36 I, 594). — Weiße Schuppen (aus Ligroin, Benzol oder Alkohol). F: 137° bis 138°. Färbt sich an der Luft gelb und verharzt nach einigen Tagen.

**Salicylal - 4 - brom - phenylhydrazin, Salicylaldehyd - [4 - brom - phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 34) und 4-Brom-phenylhydrazin in heißer alkoholischer Lösung (BILTZ, SIEDEN, A. 324, 315). — Hellgelbe Blättchen (AUWERS, A. 365, 329). F: 175,5°; leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser; schwer löslich in einem Gemisch von wäbr. Kalilauge und Alkohol (B., S.). — Gibt bei der Oxydation in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff Wasserstoffsuperoxyd und ein Gemisch von der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form des 2,2'-Dioxy-benzil-bis-[4-brom-phenylhydrazons] (S. 440) (B., S.). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid in Pyridin bei 0° Acetylsalicylaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (s. u.), mit überschüssigem Acetylchlorid in Pyridin bei 0° Acetylsalicylaldehyd-[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon] (S. 443) (AU.).

**2-Acetoxy - benzaldehyd - [4 - brom - phenylhydrazon], Acetylsalicylaldehyd - [4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Salicylaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid in Pyridin bei 0° (AUWERS, A. 365, 329). — Hellgelbe Blättchen. F: 119—120°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Ligroin und Petroläther. Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in Salicylaldehyd-[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon] (S. 443) um.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon], Benzoylsalicylaldehyd - [4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Eintragen von Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) in eine konzentrierte alkoholische Lösung von 4-Brom-phenylhydrazin bei höchstens 30° (AUWERS, A. 365, 315, 330). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich. — Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in nicht ganz glatter Reaktion in Salicylaldehyd-[benzoyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon] (S. 444) um. Gibt mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade Benzoylsalicylaldehyd-[benzoyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon] (S. 444).

**Anisal - 4 - brom - phenylhydrazin, Anisaldehyd - [4 - brom - phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Anisal-anilin (Bd. XII, S. 218) und 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol (ORT, M. 26, 341). — Bräunliche Blättchen (aus Alkohol). F: 146—147°.

**2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon], o-Homosalicylaldehyd - [4-brom-phenylhydrazon]** (vgl. Bd. VIII, S. 98)  $C_{14}H_{13}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . Blättchen (aus Ligroin). F: 108°; bräunt sich an der Luft (ANSELMINO, B. 35, 4105).

**6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon], p-Homosalicylaldehyd - [4-brom-phenylhydrazon]** (vgl. Bd. VIII, S. 100)  $C_{14}H_{13}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . Schwefelgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 181° unter Zersetzung (ANSELMINO, B. 35, 4105).

**Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton - [4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{18}H_{15}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . B. Aus Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton (Bd. VIII, S. 149) und überschüssigem 4-Brom-phenylhydrazin in siedender alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure (TORREY, BREWSTER, Am. Soc. 31, 1324). — Silberweiße Tafeln (aus Eisessig). F: 185—186°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Aceton, schwer löslich in Ligroin, Essigsäure; unlöslich in konz. Natronlauge.

**Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton - [4-brom-phenylhydrazon]** (vgl. Bd. VIII, S. 150)  $C_{18}H_{14}ON_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$ . Farblose Krystalle (aus Essigsäure). F: 160° (Zers.); löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther, Aceton, sehr wenig löslich in Ligroin und Essigsäure; unlöslich in konz. Natronlauge (T. B., Am. Soc. 31, 1325).



**4-Brom-phenylhydrazon des 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-ons-(5),  $\alpha,\beta$ -Diphenyl-anhydroacetonebenzil-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{35}H_{27}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} = C \cdot C_6H_5 \\ - C(OH) \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  *B.* Aus 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) (Bd. VIII, S. 224) und 4-Brom-phenylhydrazin in Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (HENDERSON, CORSTORPHINE, *Soc.* 79, 1259). — Farblose Prismen (aus Alkohol). *F.*: 168—169°. Ziemlich löslich in Alkohol.

**$\gamma$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -bis-[4-brom-phenylhydrazono]-propan, [4-Brom-phenyl]-glycerosazon**  $C_{15}H_{14}ON_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Glycerinaldehyd (Bd. I, S. 845) und 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei 40° (WOLL, NEUBERG, *B.* 33, 3101). — *F.*: 168°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig, Chloroform, Äther, Pyridin, ziemlich in warmem Alkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Reduziert FEHLINGSche Lösung.

**Oxy-chinon-mono-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu 4'-Brom-2.4-dioxy-azobenzol  $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon], Vanillin-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) : O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) und 4-Brom-phenylhydrazin in wäBr. Lösung bei 50° (HANUŠ, *C.* 1900 II, 692). Beim Zufügen einer heißen Lösung von 12,5 g 4-Brom-phenylhydrazin in 15 g Alkohol zu einer heißen Lösung von 10 g Vanillin in 15 g Alkohol (BILTZ, SIEDEN, *A.* 324, 319). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 145° (B., S.), 145,5° (H.). Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Xylol (H.). Färbt sich beim Aufbewahren bräunlich (B., S.). — Liefert bei der Oxydation mit Luftsauerstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-benzil-bis-[4-brom-phenylhydrazon] (S. 442) (B., S.).

**Oxy-methyl-chinon-mono-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(OH) : O$ . Vgl. hierzu 4'-Brom-4.6-dioxy-2-methyl-azobenzol  $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[4-brom-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{16}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 4'-Brom-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol  $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**[4-Brom-phenyl]-d-erythrosazon**  $C_{16}H_{16}O_2N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Erythrose (Bd. I, S. 856) und 4-Brom-phenylhydrazin in verd. Essigsäure in der Wärme (BERTRAND, *C. r.* 130, 1332; *A. ch.* [8] 3, 262, 263). — Goldgelbe Lamellen. *F.*: 194—195°.

**$\beta,\gamma$ -Bis-[4-brom-phenylhydrazono]- $\alpha$ -[6-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, [6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzyl]-glyoxal-bis-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{23}H_{21}O_4N_5Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 95, 389. — *B.* Aus Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon (Bd. X, S. 380) beim Behandeln mit 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (GILBODY, PERKIN, *Soc.* 81, 1054). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). Sintert bei ca. 195° und zersetzt sich bei 220°; leicht löslich in heißem Eisessig (G., P.).

**4.6-Diacetyl-resorcin-bis-[4-brom-phenylhydrazon], Resodiacetophenon-bis-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{22}H_{20}O_2N_4Br_2 = [C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2]_2C_6H_2(OH)_2$ . *B.* Aus Resodiacetophenon (Bd. VIII, S. 404) und 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin beim Kochen der alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* 30, 854). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). *F.*: 270—271° (Zers.). Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Anilin, Brombenzol, löslich in heißem Aceton, schwer löslich in Eisessig, Essigester, unlöslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin. Unlöslich in Ammoniak und wäBr. Alkalien. Zersetzt sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge.

**2.2'-Dioxy-benzil-bis-[4-brom-phenylhydrazon], Salicyl-bis-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{26}H_{20}O_2N_4Br_2 = [C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot OH)]_2$ .

a) Niederschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Neben der  $\beta$ -Form (s. u.) bei der Oxydation des Salicylaldehyd-[4-brom-phenylhydrazons] (S. 439) in verdünnter, alkoholisch-alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff; man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Extraktion mit Nitrobenzol, in welchen die  $\alpha$ -Form leichter löslich ist (BILTZ, SIEDEN, *A.* 324, 316). — Gelblichweiße Prismen (aus Nitrobenzol + niedrigsiedendem Ligroin). *F.*: 233°. Leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser. Läßt sich durch Kochen mit Chloroform oder Nitrobenzol nicht in die  $\beta$ -Form umlagern.

b) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Siehe bei der  $\alpha$ -Form. — Undeutliche hellgelbe Kryställchen (aus Nitrobenzol). *F.*: 282°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Nitrobenzol (Br., S., *A.* 324, 316).

**[d-Ribose]-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH \cdot (OH)_3 \cdot CH_2 \cdot OH]$ . *B.* Aus d-Ribose (Bd. I, S. 859) und 4-Brom-phenylhydrazin in konzentrierter alkoholischer Lösung (LEVENE, JACOBS, *B.* 42, 2104, 2472, 2476, 3247). — Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther oder aus absol. Alkohol). Sintert bei raschem Erhitzen gegen 168° und schmilzt bei 172—173° (korr.) unter langsamer Zersetzung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : —5,69° (0,2025 g gelöst in 5 ccm absol. Alkohol).

**[l-Ribose]-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH \cdot (OH)_3 \cdot CH_2 \cdot OH]$ . *B.* Aus l-Ribose (Bd. I, S. 859) und 4-Brom-phenylhydrazin in wenig absol. Alkohol bei 12-stdg. Kochen (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4224). — Farbloses Krystallpulver (aus Alkohol). *F*: 165° (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* 1909 II, 14); schmilzt bei raschem Erhitzen unter langsamer Zersetzung bei 164—165° (E. F., P.). Leicht löslich in siedendem Wasser (E. F., P.) und absol. Alkohol (v. E., B.).

**[d-Arabinose]-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH \cdot (OH)_3 \cdot CH_2 \cdot OH]$ . *B.* Aus d-Arabinose (Bd. I, S. 859) und 4-Brom-phenylhydrazin (Wohl, *B.* 26, 740). — Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser.

**[l-Arabinose]-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH \cdot (OH)_3 \cdot CH_2 \cdot OH]$ . *B.* Beim Eintragen einer wäbr. Lösung von l-Arabinose (Bd. I, S. 860) in eine Lösung von 4-Brom-phenylhydrazin in verd. Essigsäure (E. FISCHER, *B.* 27, 2490). — Farblose Nadeln. Fängt bei raschem Erhitzen gegen 150° an zu sintern und schmilzt gegen 165° (korr.) unter Bräunung. Löslich in etwa 40 Tln. heißem Wasser; schwer löslich in absol. Alkohol und Aceton.

**dl-Arabinose-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH \cdot (OH)_3 \cdot CH_2 \cdot OH]$ . *B.* Beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von 1 g dl-Arabinose (Bd. I, S. 865) mit einer alkoh. Lösung von 1,3 g 4-Brom-phenylhydrazin auf dem Wasserbade (NEUBERG, *B.* 33, 2252). — Weiße Nadeln (aus siedendem Wasser). *F*: 160°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in 60 Tln. siedendem Wasser, noch schwerer löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Aceton, kaum in Benzol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

**Rhamnose-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH \cdot (OH)_4 \cdot CH_3]$ . *B.* Aus Rhamnose (Bd. I, S. 870) und 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 83, 1288). — Platten (aus Alkohol). *F*: 167° (Zers.).

**Fucose-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH \cdot (OH)_4 \cdot CH_3]$ . *B.* Aus Fucose (Bd. I, S. 876) und 4-Brom-phenylhydrazin in verd. Essigsäure bei Zimmertemperatur (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* 33, 138, 142). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus 75%igem Alkohol). Schmilzt bei 179—180°, in einem vorgewärmten Bade bei 182°.

**[d-Arabinoson]-bis-[4-brom-phenylhydrazon], [4-Brom-phenyl]-d-ribosazon**  $C_{17}H_{18}O_5N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch 1½-stdg. Erhitzen von 1 g d-Ribose (Bd. I, S. 859) in 75 ccm Wasser mit 3,7 g 4-Brom-phenylhydrazin in 10 ccm Eisessig auf dem Wasserbad (LEVENE, JACOBS, *B.* 42, 3249). — Hellgelbe sechseckige Blättchen (aus Alkohol mit heißem Wasser). Sintert beim raschen Erhitzen gegen 175° und schmilzt zwischen 180° und 185° (korr.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Pyridin. Zeigt in Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Pyridin Mutarotation. 0,1004 g, gelöst in 5 ccm Pyridin-Alkohol-Mischung (2:3), zeigen im 5-cm-Rohr nach 24 Stunden konstant  $\alpha$ : —0,36°.

**[l-Arabinoson]-bis-[4-brom-phenylhydrazon], [4-Brom-phenyl]-l-arabinosazon**  $C_{17}H_{18}O_5N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose (Bd. I, S. 860) durch Erhitzen mit 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 83, 1286; vgl. NEUBERG, *B.* 32, 3387 Anm.). Aus l-Arabinoson (Bd. I, S. 877) und 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur neben einer Verbindung  $C_{17}H_{20}O_5N_4Br_2(?)$  vom Schmelzpunkt 112° (M., C., *Soc.* 83, 1285). — Kugelige Aggregate (aus Benzol), hellgelbe sechseckige Blättchen (aus Alkohol mit heißem Wasser). *F*: 175° (Zers.) (M., C.); sintert beim raschen Erhitzen bei 175° und schmilzt zwischen 180° und 185° (korr.) (LEVENE, JACOBS, *B.* 42, 3249). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, schwer in Chloroform, sehr wenig in Benzol (M., C.). 0,1 g, gelöst in 5 ccm Pyridin-Alkohol-Gemisch (2:3), zeigen im 5-cm-Rohr nach 24 Stdn. konstant  $\alpha$ : +0,40° (L., J.).

**dl-Arabinoson-bis-[4-brom-phenylhydrazon], [4-Brom-phenyl]-dl-arabinosazon**  $C_{17}H_{18}O_5N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dl-Arabinose (Bd. I, S. 865) und essigsaurer 4-Brom-phenylhydrazin (NEUBERG, *B.* 33, 2252). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F*: 200—202°.

**[4-Brom-phenyl]-l-xylosazon**  $C_{17}H_{18}O_5N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Xylose (Bd. I, S. 865) und 4-Brom-phenylhydrazin (NEUBERG, *B.* 32, 3387 Anm.). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). *F*: 208°.

Schwer löslich in heißem Chloroform, kaltem Wasser, Äther und Petroläther, sonst ziemlich leicht löslich.

**[4-Brom-phenyl]-apiosazon**  $C_{17}H_{13}O_3N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$ . *B.* Aus Apiose (Bd. I, S. 870) und 4-Brom-phenylhydrazin beim Erwärmen in essigsaurer Lösung (VONGERICHTEN, *A.* **318**, 129; **321**, 76). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 209° (V., *A.* **321**, 76), 212° (V., MÜLLER, *B.* **39**, 237). Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser (V., *A.* **318**, 129).

**Rhamnoson-bis-[4-brom-phenylhydrazon]**, **[4-Brom-phenyl]-rhamnosazon**  $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Rhamnoson (Bd. I, S. 877) und 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (MORRELL, CROFTS, *Soc.* **83**, 1287). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). *F*: 215° (Zers.).

**[4-Brom-phenyl]-isorhodeosazon**  $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2$ . *B.* Aus Isorhodeose (Bd. I, S. 875) und 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (VOTOČEK, *Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen* **28**, 211; *C.* **1904** I, 581). — Gelbe Krystalle. *F*: 183—184°.

**[d-Glykose]-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 1 g d-Glykose (Bd. I, S. 879) in 0,8 g Wasser und 1 g 4-Brom-phenylhydrazin in 11 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur (AD. HOFMANN, *A.* **366**, 279). — Prismen. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 164—166° unter Braunfärbung und Zersetzung. Schwer löslich in Äther, kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in Pyridin. Oxydiert sich in wäßr. Lösung. Zeigt in Pyridinlösung Mutarotation;  $[\alpha]_D$ : Anfangswert  $-42,64^\circ$ , Endwert  $+19,76^\circ$  (1,2022 g in 25 ccm Pyridin). Wird in trockenem Zustande an der Luft nur langsam verändert, oxydiert sich aber schnell in wäßr. Lösung.

**[d-Galaktose]-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Galaktose (Bd. I, S. 909), gelöst in Wasser, durch 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol (AD. HOFMANN, *A.* **366**, 289). — Nadeln. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 165° und 170°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, kaltem Wasser, leicht in Pyridin.

**[d-Glykosen]-bis-[4-brom-phenylhydrazon]**, **[4-Brom-phenyl]-d-glykosazon**  $C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glykose (Bd. I, S. 879) und 4-Brom-phenylhydrazin (NEUBERG, *B.* **32**, 3387 Anm.). — *F*: 222°.  $\alpha_D$ :  $-0,031'$  (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol,  $l = 10$  cm).

**[4-Brom-phenyl]-d-gulosazon**, **[4-Brom-phenyl]-d-sorbosazon**  $C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei der Einw. von essigsauerm 4-Brom-phenylhydrazin auf d-Sorbose (Bd. I, S. 927) (NEUBERG, HEYMANN, *B. Ph. P.* **2**, 210 Anm.). — Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 181°. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien. Ist im Pyridin-Alkohol-Gemisch rechtsdrehend.

**[4-Brom-phenyl]-dl-gulosazon**, **[4-Brom-phenyl]-dl-sorbosazon** (**[4-Brom-phenyl]- $\beta$ -acrosazon**)  $C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei der Einw. von essigsauerm 4-Brom-phenylhydrazin auf das Zuckergemisch, das man aus Glycerinaldehyd (Bd. I, S. 845) mit kalter verdünnter Kalilauge erhält (WOHL, NEUBERG, *B.* **33**, 3109; vgl. E. FISCHER, CURTISS, *B.* **25**, 1031). Aus dl-Gulose (Bd. I, S. 904) und essigsauerm 4-Brom-phenylhydrazin in wäßr. Alkohol bei 100° (E. F., C.). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester oder 60%igem Alkohol). *F*: 180—182° (W., N.), 180—183° (E. F., C.).

**4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-benzil-bis-[4-brom-phenylhydrazon]**, **Vanillil-bis-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{28}H_{24}O_4N_4Br_2 = [C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3))_2]_2$ . *B.* Aus Vanillin-[4-brom-phenylhydrazon] (S. 440) durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs in verdünnter alkalischer Lösung (BILTZ, SIEDEN, *A.* **324**, 320). — Gelblichweiße Prismen (aus Eisessig + 50%igem Alkohol). *F*: 165° (Zers.). Löslich in Eisessig, Chloroform, Acetessigester, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

**N'-Formyl-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin**,  **$\beta$ -Formyl-4-brom-phenylhydrazin**  $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Beim Kochen eines Gemisches von 4-Brom-phenylhydrazin mit überschüssiger 50%iger Ameisensäure (GROVETTI, *G.* **39** II, 658). Beim Behandeln von 4-Brom-phenylhydrazin mit Chloroform und alkoh. Kali (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 56). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -formyl-4-brom-phenylhydrazin (S. 449) mit Wasser (G., *G.* **39** II, 659). — Weiße Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). *F*: 198° (R.; G.).

**$\alpha\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazono]- $\alpha\gamma$ -diphenyl-propan**  $C_{23}H_{19}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus dem p-Brom-benzoldiazo-

<sup>1)</sup> Vgl. die Fußnote auf S. 227.

äther der Enolform des Acetyldibenzoylmethans  $C_6H_5Br \cdot N_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2193) (DIMROTH, HARTMANN, *B.* 41, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* 50 [1917], 1534; D., Privatmitteilung) durch Erhitzen für sich oder besser durch Erhitzen mit Äther im geschlossenen Rohr auf  $110^\circ$  (D., H., *B.* 40, 4463). — Weiße Nadeln (aus Aceton oder Äther). F:  $218^\circ$  (D., H., *B.* 40, 4463). — Liefert bei der Reduktion mit Ammoniak + Zinkstaub in Alkohol 4-Brom-acetanilid (Bd. XII, S. 642) (D., H., *B.* 40, 4464). Durch Einw. von Natriumäthylatlösung bildet sich! schon bei  $0^\circ$   $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-brom-phenyl-hydrazono]- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan (S. 438) (D., H., *B.* 40, 4463).

Salicylaldehyd-[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon]  $C_{15}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot CH_3) : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen von Acetylsalicylaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (S. 439) mit Eisessig (AUWERS, *A.* 365, 316, 330). — Hellbraune Spieße (aus verd. Alkohol). F:  $148-149^\circ$ .

Acetylsalicylaldehyd-[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon]  $C_{17}H_{15}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot CH_3) : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Salicylaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (S. 439) und überschüssigem Acetylchlorid in Pyridin bei  $0^\circ$  (AUWERS, *A.* 365, 329). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $152^\circ$ . Ziemlich schwer löslich.

2,2'-Diacetoxy-benzil-[4-brom-phenylhydrazon]-[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon]  $C_{35}H_{26}O_8N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot CH_3) : N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Beim Kochen der  $\alpha$ -Form des 2,2'-Dioxy-benzil-bis-[4-brom-phenylhydrazons] (S. 440) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BLTZ, SIEDEN, *A.* 324, 318). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F:  $156^\circ$ .

2,2'-Diacetoxy-benzil-bis-[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon]  $C_{34}H_{28}O_8N_4Br_2 = [C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot CH_3) : N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Beim Kochen der  $\beta$ -Form des 2,2'-Dioxy-benzil-bis-[4-brom-phenylhydrazons] (S. 440) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BL., S., *A.* 324, 319). — Weiße sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). F:  $233^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser.

3,3'-Dimethoxy-4,4'-diacetoxy-benzil-[4-brom-phenylhydrazon]-[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon]  $C_{34}H_{30}O_8N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot CH_3) : N : C[C_6H_3(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)] : C[C_6H_3(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)] : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Beim Kochen von 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-benzil-bis-[4-brom-phenylhydrazon] (S. 442) mit Essigsäureanhydrid (Br., S., *A.* 324, 321). — Farblose Prismen (aus Eisessig). F:  $201^\circ$ .

N'-Acetyl-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl-4-brom-phenylhydrazin  $C_8H_9ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin beim Lösen in Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, *B.* 26, 2191; vgl. P. MEYER, *A.* 272, 217; VOTOČEK, JIRŮ, *Bl.* [4] 33 [1923], 925) oder beim Kochen mit Eisessig (BÖLSING, TAFEL, *B.* 25, 1555). Beim ähnlichen Versetzen der Suspension von  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin in absol. Äther mit Brom unter Kühlung mit Kältegemisch (FREER, *Am.* 21, 41). Aus 4-Brom-benzol-diazothioacetat-(1)  $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2193) beim Erwärmen mit der doppelten Menge Thioessigsäure im Wasserbade (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* 28, 261). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F:  $167^\circ$  (ML.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in heißem Wasser, in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol (Bö., T.). — Wird durch HgO zu einem roten Öl oxydiert (FREER). Beim Kochen mit Kupferacetat in Alkohol entsteht N'-Acetyl-N,N-bis-[4-brom-phenyl]-hydrazin (s. u.) (Bö., T.).

$\beta$ -[ $\alpha$ -Oximino-äthyl]-4-brom-phenylhydrazin, Acethydroximsäure-[4-brom-phenylhydrazid] bzw. [ $\alpha$ -Hydroxylamino-äthyliden]-4-brom-phenylhydrazin, Acethydroxamsäure-[4-brom-phenylhydrazon]  $C_8H_{10}ON_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf Benzolazoacetaldoxim (Syst. No. 2092) (VOSWINCKEL, *B.* 32, 2488; 35, 3271; vgl. BAMBERGER, *B.* 35, 756). — F:  $128^\circ$ .

N'-Acetyl-N,N-bis-[4-brom-phenyl]-hydrazin  $C_{14}H_{12}ON_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Acetyl-4-brom-phenylhydrazin mit Kupferacetat in Alkohol (BÖLSING, TAFEL, *B.* 25, 1555). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F:  $214^\circ$ . Fast unlöslich in heißem Wasser, Äther und Ligroin.

[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-4-brom-phenylhydrazin ([4-Brom-benzolazo]-nitroäthan)  $C_8H_8O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Man diazotiert 4-Brom-anilin in verd. Salpetersäure mit verd. Kaliumnitritlösung und versetzt die Diazoniumsalzlösung mit einer alkal. Lösung von Nitroäthan (WALD, *B.* 9, 393). — Ziegelrote Kryställchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $135-138^\circ$  unter Zersetzung. Löslich in Äther, Eisessig und Chloroform. —  $KC_8H_7O_2N_3Br$ . Rote Nadeln.

$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[benzoyl-(4-brom-phenyl)-hydrazono]- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan  $C_{28}H_{19}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot C_6H_5) : N : C(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen des p-Brom-benzoldiazoäthers der Enolform des Tribenzoylmethans  $C_6H_5Br \cdot N_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5) : C(CO \cdot C_6H_5)_2$

(Syst. No. 2193) auf  $130^\circ$  (DIMROTH, HARTMANN, *B.* 40, 4464; vgl. D., H., *B.* 41, 4013, 4024; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* 50 [1917], 1534). — Farblose Nadeln (aus heißem Aceton). F:  $220-221^\circ$  (D., H., *B.* 40, 4464). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Benzoesäure-[4-brom-anilid]; wird durch längeres Erhitzen mit Benzol, Äther oder Chloroform auf  $160^\circ$  nicht verändert (D., H., *B.* 40, 4465).

**Salicylaldehyd-[benzoyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Erwärmen von Benzoylsalicylaldehyd-[benzoyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon] (s. u.) mit alkoh. Alkalilauge (AUWERS, *A.* 365, 315, 330). Beim Kochen von Benzoylsalicylaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (S. 439) mit Eisessig (AUWERS, *A.* 365, 330). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F:  $163-164^\circ$ .

**Benzoylsalicylaldehyd-[benzoyl-(4-brom-phenyl)-hydrazon]**  $C_{27}H_{19}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzoylsalicylaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] mit überschüssigem Benzoylchlorid im Wasserbade (AUWERS, *A.* 365, 315, 330). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $156^\circ$ . Ziemlich schwer löslich.

**N'-Benzoyl-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Behandeln der Lösung von 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin in wasserfreiem Äther mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (PONZIO, *G.* 39 I, 563). Beim allmählichen Versetzen einer Suspension von  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin in absol. Äther mit Brom unter Kühlung mit Kältegemisch (FREER, *Am.* 21, 38). Beim Kochen von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl-4-brom-phenylhydrazin (S. 449) mit Wasser (P., *G.* 39 I, 563). Aus Benzoyl-[4-brom-phenyl]-diimid  $C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) durch Erhitzen mit absol. Alkohol (P., *G.* 39 II, 323), durch Behandlung in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (FR., *Am.* 21, 40), mit Zinkstaub + Essigsäure (P., *G.* 39 I, 567) oder in äther. Lösung mit Phenylhydrazin (P., CHARRIER, *G.* 39 I, 601). — Weiße Blättchen (aus Chloroform). F:  $156^\circ$  (FR.; P., *G.* 39 I, 563). Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther (P., *G.* 39 I, 564). — Bei der Oxydation der absolut-ätherischen Suspension mit gelbem Quecksilberoxyd (FR.) oder mit nitrosen Gasen (aus  $As_2O_3 + HNO_3$ ) (P., CH.) entsteht Benzoyl-[4-brom-phenyl]-diimid.

**N'-p-Toluyll-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -p-Toluyll-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{11}H_{13}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von p-Toluyllchlorid auf 4-Brom-phenylhydrazin (PONZIO, CHARRIER, *G.* 39 I, 602). Beim Kochen von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -p-toluyll-4-brom-phenylhydrazin (S. 449) mit Wasser (GIOVETTI, *G.* 39 II, 659). Aus p-Toluyll-[4-brom-phenyl]-diimid  $C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) beim Erhitzen mit absol. Alkohol (P., *G.* 39 II, 323), bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in Äther oder bei Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure (P., CHARRIER, *G.* 39 I, 602). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $202^\circ$  (Zers.); schwer löslich in Wasser, Benzol und in Chloroform; sehr wenig in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin und Äther (P., CH.). — Liefert mit nitrosen Gasen (aus  $As_2O_3 + HNO_3$ ) in Äther p-Toluyll-[4-brom-phenyl]-diimid (P., CH.).

**Oxalsäure-bis-[4-brom-phenylhydrazid]**  $C_{14}H_{12}O_2N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-diäthylester und 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin im Wasserbade (WISLICIENUS, BERG, *B.* 41, 3766). — Fast farblose Schüppchen (aus Eisessig). F:  $240^\circ$  (Zers.).

**[4-Brom-phenylhydrazono]-chloroessigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(4-brom-phenylhydrazon)]**  $C_{10}H_{10}O_2N_2ClBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus p-Brom-benzoldiazoniumsalz und  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* 87, 1861). Durch Chlorierung des (nicht näher beschriebenen) Kuppelungsproduktes aus p-Brom-benzoldiazoniumsalz und Acetessigsäure-äthylester in Eisessig (B., L.). — Gelbe vierseitige Platten (aus Alkohol). F:  $158-159^\circ$ . Löslich in Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe.

**[4-Brom-phenylhydrazono]-bromessigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester-[bromid-(4-brom-phenylhydrazon)]**  $C_{10}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Brom auf  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, S. 360) in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat, neben Phenylhydrazono-bromessigsäure-äthylester (S. 270) (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* 87, 1860). Bei der Einw. von Brom auf das (nicht näher beschriebene) Kuppelungsprodukt aus p-Brom-benzoldiazoniumsalz und Acetessigsäure-äthylester in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (B., L., *Soc.* 87, 1860). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $146-147^\circ$ . Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig, weniger in Alkohol, sehr wenig in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe, die bei Zusatz von Salpetersäure verschwindet.

**[4-Brom-phenylhydrazono]-bromessigsäure-1-menthylester, Oxalsäure-1-menthylester-[bromid-(4-brom-phenylhydrazon)]**  $C_{18}H_{24}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-acetessigsäure-1-menthylester (Bd. VI, S. 40) und 4-Brom-

benzol-diazoniumsulfat-(1) bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (LAWORTH, *Soc.* **83**, 1128). — Durchsichtige Prismen oder Pyramiden (aus Ameisensäure-äthylester). F: 155°.  $[\alpha]_D^{20}$  = -73,45° (0,3999 g in 25 cem Benzol).

**Dimethylmalonsäure - methylester - [4 - brom - phenylhydrazid]**  $C_{12}H_{15}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Verbindung  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N} \cdot O \cdot N \end{array} \text{---} CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$

(Syst. No. 4647) und 2 Mol.-Gew.

4-Brom-phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung, neben einer orangefarbenen Verbindung  $C_{14}H_{15}O_4N_4Br$  (Syst. No. 4647) (PERKIN, *Soc.* **83**, 1252; vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 44). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 96°; leicht löslich in siedendem Alkohol, siedendem Benzol, ziemlich schwer in kaltem Benzol (P.).

**4-Methyl-2-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_{10}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und Methylsenföf in Alkohol in der Kälte (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — Krystalle. F: 133°; schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol (M.). — Beim Kochen der alkoh. Lösung in Gegenwart von wenig Salzsäure entsteht 4-Methyl-1-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.) (M.).

**4-Äthyl-2-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_9H_{12}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und Äthylsenföf in Alkohol in der Kälte (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — Krystalle. F: 145—146°; schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol (M.). — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure entsteht 4-Äthyl-1-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.) (M.).

**4-Phenyl-2-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. B., H., *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und Phenylsenföf in Alkohol in der Kälte (M., *B.* **32**, 1083, 1084). — Krystalle. F: 160°, schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol (M.). — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure entsteht 4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.) (M.).

**2-[4-Brom-phenyl]-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{17}H_{14}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. B., H., *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und β-Naphthylsenföf in Alkohol in der Kälte (M., *B.* **32**, 1083, 1084). — Krystalle. F: 183°; schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol (M.). — Lagert sich beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure in 1-[4-Brom-phenyl]-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid (S. 446) um (M.).

**1-[4-Brom-phenyl]-semicarbazid**  $C_7H_8ON_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin mit Kaliumcyanat in Essigsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **76**, 456). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 210° und schmilzt bei 226° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Essigsäure entsteht [4-Brom-benzolazo]-ameisensäure-amid (Syst. No. 2092).

**N''-[4-Brom-anilino]-N,N'-diphenyl-guanidin**  $C_{19}H_{17}N_4Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) in Benzol (BUSCH, BRAND, *J. pr.* [2] **74**, 542). — Weißes Krystallpulver (aus Benzol + Gasolin). F: 141°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit überschüssigem Formaldehyd entsteht

4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazolidon-(3)-anil 
$$C_6H_4Br \cdot N \text{---} NH \text{---} H_2C \text{---} N(C_6H_5) \text{---} C:N \cdot C_6H_5$$
 (Syst. No. 3871).

**4-Methyl-1-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_{10}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von 4-Methyl-2-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) in Gegenwart von wenig Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — F: 199° (M.).

**4-Äthyl-1-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_9H_{12}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. B., H., *B.* **34**, 320. — *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von 4-Äthyl-2-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) in Gegenwart von wenig Salzsäure (M., *B.* **32**, 1083, 1084). — F: 189—190° (M.).

**4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. B., H., *B.* **34**, 320. — *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von 4-Phenyl-2-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) in Gegenwart von wenig Salzsäure (M., *B.* **32**, 1083, 1084). — F: 200° (M.).

1-[4-Brom-phenyl]-4- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid  $C_{17}H_{14}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. B., H., *B.* 34, 320. — *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und  $\alpha$ -Naphthylsenfö in Alkohol (M., *B.* 32, 1083, 1086). — F: 185° (M.).

1-[4-Brom-phenyl]-4- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid  $C_{17}H_{14}N_3BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. B., H., *B.* 34, 320. — *B.* Aus 2-[4-Brom-phenyl]-4- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid (S. 445) in Alkohol bei Gegenwart von wenig Salzsäure in der Wärme (M., *B.* 32, 1083, 1086). — F: 202° (M.).

4-Brom-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-methylester,  $\omega$ -[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure-methylester  $C_8H_8N_2BrS_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der  $\omega$ -[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure [erhalten durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf 4-Brom-phenylhydrazin und Behandlung des entstandenen 4-Brom-phenylhydrazinsalzes der  $\omega$ -[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure mit alkoh. Kali; vgl. Busch, *J. pr.* [2] 60, 25] und Methyljodid (B., LINGENBRINK, *J. pr.* [2] 61, 340 Anm.). — Weiße flache Nadeln. F: 158—159° (B., L.).

Kohlensäure-bis-[4-brom-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{10}N_4Br_2 = (C_6H_4Br \cdot NH \cdot N)_2C \cdot O$ . Vgl. hierzu N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formazan  $C_6H_4Br \cdot N \cdot N' \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ , Syst. No. 2092.

Dithiokohlensäure-dimethylester-[4-brom-phenylhydrazon]  $C_8H_8N_2BrS_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N \cdot C(S \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\omega$ -[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure-methylester und Methyljodid in Alkohol (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] 61, 340). — Bräunliche Krystalle (aus Äther + Gasolin). F: 48—49°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol.

[ $\alpha$ -(4-Brom-phenyl)-hydrazino]-essigsäure  $C_8H_8O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäure mit 1 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat in Wasser, im Wasserbade (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 128, 132). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Reduziert FEHLINGSche Lösung unter Stickstoffentwicklung. Liefert mit 3-Nitro-benzaldehyd [ $\beta$ -(3-Nitro-benzal)- $\alpha$ -(4-brom-phenyl)-hydrazino]-essigsäure.

[ $\beta$ -(3-Nitro-benzal)- $\alpha$ -(4-brom-phenyl)-hydrazino]-essigsäure  $C_{15}H_{12}O_4N_3Br = C_6H_4Br \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -(4-Brom-phenyl)-hydrazino]-essigsäure und 3-Nitro-benzaldehyd (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 132). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (Zers.).

[ $\beta$ -(4-Brom-phenyl)-hydrazino]-essigsäure  $C_8H_8O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der Chloressigsäure mit 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin in alkoh. Lösung neben [ $\alpha$ -(4-Brom-phenyl)-hydrazino]-essigsäure (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 132). — F: 150°. — Reduziert FEHLINGSche Lösung ohne wesentliche Gasentwicklung.

$\alpha$ -[ $\beta$ -(4-Brom-phenyl)-hydrazino]-isobuttersäure-nitril  $C_{10}H_{12}N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Aceton-[4-brom-phenylhydrazon] (S. 435) und Blausäure bei dreiwöchigem Stehen im geschlossenen Rohr (FREER, *Am.* 21, 41). — Prismen (aus Ligroin). F: 95—96°.

Anissäure-[4-brom-phenylhydrazid],  $\beta$ -Anisoyl-4-brom-phenylhydrazin  $C_{14}H_{13}O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Anisoylchlorid (Bd. X, S. 163) auf 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin in wasserfreiem Äther (PONZIO, CHARRIER, *G.* 39 I, 601). Beim Kochen von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisoyl-4-brom-phenylhydrazin (S. 450) mit Wasser (GIOVETTI, *G.* 39 II, 660). Aus Anisoyl-[4-brom-phenyl]-diimid  $C_6H_4Br \cdot N \cdot N' \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 2092) beim Erhitzen mit absol. Alkohol (PONZIO, *G.* 39 II, 323), bei der Einw. von Phenylhydrazin in Äther oder beim Behandeln mit Zink und Essigsäure (P., CH., *G.* 39 I, 602). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 183° (Zers.) (P., CH.; G.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther (P., CH.). — Wird durch nitrose Gase (aus  $As_2O_3 + HNO_3$ ) in Äther zu Anisoyl-[4-brom-phenyl]-diimid oxydiert (P., CH.).

[4-Brom-phenylhydrazono]-chloressigsäure-äthylester  $C_{10}H_{10}O_2N_2ClBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N \cdot CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. S. 444.

[4-Brom-phenylhydrazono]-bromessigsäure-äthylester und -1-menthylester  $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  s. S. 444.

Brenztraubensäure-[4-brom-phenylhydrazon]  $C_9H_8O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) mit 4-Brom-phenylhydrazin (BALBIANO, *B.* 30, 290). Durch Einw. von Brom auf die äther. Suspension von Brenztraubensäure-phenylhydrazon (S. 338) (FREER, *Am.* 21, 31). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 184° (F.), 182° (Zers.) (B.).

**Malonaldehydsäureäthylester** - [4-brom-phenylhydrazon], **Formylessigsäure-äthylester** - [4-brom-phenylhydrazon]  $C_{11}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 30 g 4-Brom-phenylhydrazin in 11 cem konz. Salzsäure + 11 Wasser mit einer wäßr. Lösung von 40 g Natriumformylessigester (Bd. III, S. 627) unter Kühlung (WISLICIENUS, BYWATERS, *A.* 356, 47). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). *F.*: 80—81°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. — Bei der Vakuumdestillation entsteht 1-[4-Brom-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643). Läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung in 1-[4-Brom-phenyl]-pyrazol-[carbonsäure-(4)-äthylester]-[essigsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 3667) überführen.

**4-Brom-phenylhydrazon des Succinaldehydsäure** - [4-brom-phenylhydrazids], **4-Brom-phenylhydrazon des  $\beta$ -Formyl-propionsäure** - [4-brom-phenylhydrazids]  $C_{16}H_{16}ON_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Beim Erwärmen von Itadibrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 643) in wäßr. Lösung mit 4-Brom-phenylhydrazin (FICHTER, GUGGENHEIM, *J. pr.* [2] 76, 550). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 206°.

**$\alpha,\alpha$ -Dimethyl-acetessigsäure-methylester** - [4-brom-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{17}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man gibt  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 695) zu einer Mischung von 4-Brom-phenylhydrazin, Essigsäure und Alkohol und läßt stehen (PERKIN, *Soc.* 83, 1231). — Farblose Prismen (aus wenig Alkohol). *F.*: 90°. Sehr unbeständig.

**4-Brom-phenylhydrazon der 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)**, **Camphononsäure** - [4-brom-phenylhydrazon]  $C_{15}H_{19}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_5H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen der Lösung der rechtsdrehenden Camphononsäure (Bd. X, S. 616) in wenig kalter Essigsäure mit einer kalten essigsauren Lösung von 4-Brom-phenylhydrazin (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 75, 1002). — Durchsichtige Prismen (aus Essigsäure). *F.*: 194°.

**4-Brom-phenylhydrazon der 1.2.2-Trimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)**, **Camphononsäure** - [4-brom-phenylhydrazon]  $C_{16}H_{21}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Mischen der wäßr. Lösungen von Camphononsäure (Bd. X, S. 619) und essigsaurem 4-Brom-phenylhydrazin (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 77, 456). — Weißer pulveriger Niederschlag. Nicht umkrystallisierbar. —  $NaC_{16}H_{20}O_2N_2Br + H_2O$ . Nadeln.

**4'-Chlor-desoxybenzoin** - **ms** - **carbonsäurenitril** - [4-brom-phenylhydrazon], **4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin** - [4-brom-phenylhydrazon]  $C_{21}H_{15}N_3ClBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ . Vgl. hierzu 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid (?)  $C_6H_4Br \cdot N \begin{cases} N = C \cdot C_6H_5 \\ C : (NH) \cdot CH \cdot C_6H_4Cl \end{cases}$  (?), Syst. No. 3572.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-brom-phenylhydrazono]** - **buttersäure-1-menthylester** ([4-Brom-benzolazo]-acetessigsäure-1-menthylester)  $C_{26}H_{37}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumsulfat-(1) und Acetessigsäure-1-menthylester (Bd. VI, S. 40) in verdünnter alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (LAPWORTH, *Soc.* 83, 1122). — Gelbe durchsichtige Platten oder Prismen (aus heißem Essigester). *F.*: 119—121°. Zeigt Mutarotation;  $[\alpha]_D$  steigt in benzolischer Lösung (0,7999 g in 50 cem) von —12,84° innerhalb von 14 Tagen bis zum konstanten Wert —46,88°.

**$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -[4-brom-phenylhydrazono]** - **buttersäure- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenylhydrazid]**, **4-Brom-phenylhydrazon des  $\alpha$ -Isonitroso-acetessigsäure- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenylhydrazids]**  $C_{17}H_{18}O_2N_5Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 10,8 g 1-Phenyl-4-nitroso-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5) (Nitrosoantipyrin, Syst. No. 3561) und 10 g 4-Brom-phenylhydrazin in 50 cem Alkohol bei Wasserbadwärme (KNORR, MÜLLER, *A.* 328, 73). — Weiße Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 205° (Zersetzung) bzw. Prismen (aus Essigester), 1 Mol. Krystallessigester enthaltend. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Natronlauge in  $\beta$ -Methyl-phenylhydrazin und 1-[4-Brom-phenyl]-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588).

**[4-Brom-phenylhydrazino]** - **[campheryl-(3)]-glykolsäure**  $C_{18}H_{23}O_4N_2Br = C_6H_4Br \begin{cases} CO \\ CH \cdot C(OH)(NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CO_2H \end{cases}$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von 4-Brom-phenylhydrazin mit Campheryl-(3)-glyoxyssäure (Bd. X, S. 796) in alkoh. Lösung, neben der Verbindung  $C_8H_{14} \begin{cases} C(OH) \cdot CO_2H \\ C \cdot N(C_6H_4Br) \cdot NH \end{cases}$  (Syst. No. 3690) (TINGLE, ROBINSON, *Am.* 36, 282). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 149° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, löslich in Äther, Benzol, wenig löslich in Ligroin. — Konzentrierte Salpetersäure wirkt mit explosiver Heftigkeit ein. Geht beim Erhitzen in die Verbindung  $C_8H_{14} \begin{cases} C \cdot CO_2H \\ C \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N \end{cases}$  (Syst. No. 3645) über.



**Mesoxalsäure-diäthylester-[4-brom-phenylhydrazon]** ([4-Brom-benzolazo]-malonsäure-diäthylester)  $C_{15}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Malonester und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2273). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 76°.

**4(?) -Brom-phenylhydrazon des Mesoxalsäure-diamids**  $C_9H_9O_2N_4Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Beim Eintragen von Brom in eine warme eisessigsäure Lösung des Phenylhydrazons des Mesoxalsäure-diamids (*S.* 371) (RUHEMAN, ORTON, *Soc.* 87, 1004). — Kanariengelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 240°.

**Mesoxalsäure-1-menthylester-nitril-[4-brom-phenylhydrazon]** ([4-Brom-benzolazo]-cyanessigsäure-1-menthylester)  $C_{19}H_{24}O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{18}$ . *B.* Aus Cyanessigsäure-1-menthylester (*Bd.* VI, *S.* 35) und 4-Brom-benzol-diazoniumsulfat-(1) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* 85, 45). — Gelbe Prismen oder dicke Platten (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 97–98° oder feine Nadeln (gleichfalls aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 95–100°. Beide Formen scheinen chemisch identisch zu sein und zeigen die gleiche optische Drehung  $[\alpha]_D = -42,75^\circ$  (0,345 g in 25 ccm Benzol).

**Oxo-[4-brom-phenylhydrazono]-bernsteinsäure-diäthylester, Dioxobernsteinsäure-diäthylester-mono-[4-brom-phenylhydrazon]** ([4-Brom-benzolazo]-oxalessigsäure-diäthylester)  $C_{14}H_{15}O_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man diazotiert 4-Brom-anilin in Salzsäure mit Natriumnitrit unter Kühlung und versetzt die Diazoniumsalzlösung mit einer Lösung von Oxalessigester in Alkohol und mit Natriumacetatlösung (PRAGER, *A.* 338, 390). — Gelbe, rechtwinklig abgeschnittene Prismen (aus Alkohol). *F.*: 93–94°. Leicht löslich außer in Petroläther. In verd. Natronlauge schon in der Kälte, in Ammoniak und Soda beim Anwärmen löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist reingelb. — Reagiert in ammoniakalischer und auch in essigsaurer Lösung mit 4-Brom-benzol-diazoniumsalz-(1) unter Bildung von *N,N'*-Bis-[4-brom-phenyl]-formazylameisensäure-äthylester  $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4Br$  (*Syst.* No. 2092).

**$\delta$ -Oxo- $\gamma$ -[4-brom-phenylhydrazono]- $\alpha$ -butylen- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure- $\alpha$ -äthylester  $\gamma$ -[4-Brom-benzolazo]- $\gamma$ -oxal-crotonsäureäthylester**  $C_{14}H_{15}O_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CO_2H) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Oxal-crotonsäure-diäthylester (*Bd.* III, *S.* 825) in sodaalkalischer Lösung und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) bei 5° neben  $\alpha,\gamma$ -Bis-[4-brom-benzolazo]- $\gamma$ -oxal-crotonsäure-diäthylester (*Syst.* No. 2092) (*P.*, *A.* 338, 376). — Gelbe Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Aceton + Petroläther). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 122–123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, weniger leicht in Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. In verd. Alkalien schon in der Kälte leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange und wird bald mifärbig kirschrot. — Reagiert in ammoniakalischer Lösung mit 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) unter Bildung von  $\beta$ -[*N,N'*-Bis-(4-brom-phenyl)-formazyl]-acrylsäure-äthylester  $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4Br$  (*Syst.* No. 2092).

**$\delta$ -Oxo- $\gamma$ -[4-brom-phenylhydrazono]- $\alpha$ -butylen- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure-diäthylester  $\gamma$ -[4-Brom-benzolazo]- $\gamma$ -oxal-crotonsäure-diäthylester**  $C_{16}H_{17}O_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Oxal-crotonsäure-diäthylester und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in wäbrig-alkoholischer schwach salzsaurer Lösung (*P.*, *A.* 338, 382). — Gelbe, rechtwinklig abgeschnittene Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 125–126°. Leicht löslich außer in Petroläther. In kaltem verdünntem Ammoniak langsam, in kalter Sodalösung wenig, in warmen Alkalien leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gleicht derjenigen des Monoäthylesters. Reagiert mit 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in essigsaurer Lösung unter Bildung von  $\alpha,\gamma$ -Bis-[4-brom-benzolazo]- $\gamma$ -oxal-crotonsäure-diäthylester (*Syst.* No. 2092), in ammoniakalischer Lösung unter Bildung von  $\beta$ -[*N,N'*-Bis-(4-brom-phenyl)-formazyl]-acrylsäure-äthylester.

**Äthoxalylbernsteinsäure-dinitril-[4-brom-phenylhydrazon], 4-Brom-phenylhydrazon des „Äthylencyanidoxalesters“**  $C_{14}H_{13}O_3N_4Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus der  $\alpha$ -Form des Äthoxalylbernsteinsäuredinitrils (*Bd.* III, *S.* 853) und 4-Brom-phenylhydrazin in Eisessig (WISLICENUS, BERG, *B.* 41, 3766). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 181–182°.

**4,6-Dioxy-acetophenon-carbonsäure-(3)-[4-brom-phenylhydrazon], Resacetophenon-carbonsäure-(5)-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Resacetophenon-carbonsäure-(5) (*Bd.* X, *S.* 1000) und 4-Brom-phenylhydrazin (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* 40, 3578; vgl. *Lie.*, *B.* 39, 2083). — Fast weiße Nadeln (aus Methylalkohol). *F.*: 243°.

**Methylester**  $C_{16}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **40**, 3572; **41**, 1610. — *B.* Beim Kochen von Resacetophenon-carbonsäure-(5)-methylester (Bd. X, S. 1000) mit 4-Brom-phenylhydrazin in Methylalkohol (LIE., LIN., *B.* **41**, 1615). Beim 24-stdg. Schütteln der aus Methyl-xanthophansäure (Bd. III, S. 878) durch Einw. von Magnesiummethylester erhaltenen Verbindung  $C_{16}H_{16}O_8$  (Bd. III, S. 878) oder der aus Äthylxanthophansäure (Bd. III, S. 880) durch Einw. von Magnesiummethylester erhaltenen Verbindung  $C_{17}H_{18}O_8$  (Bd. III, S. 880) mit 4-Brom-phenylhydrazin in Methylalkohol (LIE., LIN., *B.* **40**, 3571, 3579; vgl. LIE., *B.* **39**, 2081). — Gelbe bis farblose Nadeln (aus Eisessig) (vgl. hierzu LIE., LIN., *B.* **41**, 1615 Anm.). F: 227—228° (LIE., LIN., *B.* **41**, 1615). Schwer löslich in Eisessig (LIE.). — Liefert beim Erhitzen mit chlorwasserstoffsättigtem Eisessig im geschlossenen Rohr auf 125° bis 130° Resacetophenon-carbonsäure-(5) und deren Methylester (LIE., LIN., *B.* **40**, 3579).

**Verbindung**  $C_{12}H_{17}O_7N_2Br(?)$  aus 4-Brom-phenylhydrazin und Glykuronsäure s. S. 435.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{16}N_3Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) und 4-Brom-phenylhydrazin (WEIL, *M.* **29**, 903). — Graubraune Nadeln. F: 181°.

**Amino-methyl-chinon-imid-[4-brom-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{13}N_4Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot NH$ . Vgl. hierzu 4'-Brom-4,6-diamino-3-methyl-azobenzol  $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**1-Benzolsulfonyl-1-[4-brom-phenyl]-semicarbazid**  $C_{13}H_{12}O_3N_3BrS = C_6H_4Br \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Vermischen der alkoh. Lösungen von [4-Brom-benzolazo]-ameisensäure-amid (Syst. No. 2092) und Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2557). — Farblos. F: 151°.

**N-Benzolsulfonyl-N'-cyan-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin,  $\alpha$ -Benzolsulfonyl- $\beta$ -cyan-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_2N_3BrS = C_6H_4Br \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$ . *B.* Beim Eintragen einer alkoh. Lösung von 4-Brom-benzol-syn-diazocyanid-(1) oder von 4-Brom-benzol-anti-diazocyanid-(1) (Syst. No. 2092) in eine alkoh. Lösung von Benzolsulfinsäure (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2556). — Zersetzt sich bei 127°. — Verdünnte Natronlauge spaltet in Benzolsulfinsäure und 4-Brom-benzol-anti-diazocyanid-(1). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die wäbrig-ätherische Lösung entsteht [4-Brom-benzolazo]-ameisensäure-amid (Syst. No. 2092).

**Benzolsulfonsäure-[4-brom-phenylhydrazid],  $\beta$ -Benzolsulfonyl-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{12}H_{11}O_2N_2BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Reduktion von N'-Benzolsulfonyl-N-[4-brom-phenyl]-diimid (4-Brom-benzol-diazophenylsulfon-(1), Syst. No. 2092) in Eisessiglösung mit Zinkstaub (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 314). — F: 162°.

**Thionyl-4-brom-phenylhydrazin**  $C_6H_5ON_2BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Beim Schütteln der essigsäuren Lösung von 4-Brom-phenylhydrazin mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) (KLIEBESEN, *B.* **27**, 2552). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, wenig in kaltem Alkohol.

**N-Nitroso-N'-formyl-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -formyl-4-brom-phenylhydrazin**  $C_7H_6O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Man versetzt die Lösung von  $\beta$ -Formyl-4-brom-phenylhydrazin (S. 442) in 2n-Natronlauge mit Natriumnitrit und überschüssiger 2n-Schwefelsäure unter Kühlung (GROVETTI, *G.* **39** II, 659). — Gelbliche Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 84—85° (Zers.). Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, löslich in konz. Schwefelsäure unter Rotfärbung. — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht  $\beta$ -Formyl-4-brom-phenylhydrazin.

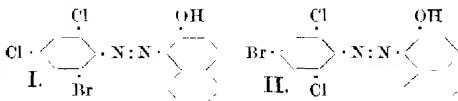
**N-Nitroso-N'-benzoyl-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = C_6H_4Br \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von  $\beta$ -Benzoyl-4-brom-phenylhydrazin (S. 444) in absol. Alkohol mit rauchender Salzsäure und Kaliumnitritlösung (PONZIO, *G.* **39** I, 564). Aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -nitro- $\beta$ -benzoyl-4-brom-phenylhydrazin (S. 450) durch kaltes Wasser (P., *G.* **39** I, 562). — Gelbliche Blättchen. F: 123° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, etwas löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure unter Rotfärbung. — Gibt beim Kochen mit Wasser  $\beta$ -Benzoyl-4-brom-phenylhydrazin.

**N-Nitroso-N'-p-toluyll-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -p-toluyll-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -p-Toluyll-4-brom-phenylhydrazin (S. 444) in absol. Alkohol durch Zufügen von konz. Natriumnitritlösung und konz. Salzsäure (GROVETTI, *G.* **39** II, 659). — Gelbliche Blättchen. F: 99—102° (Zers.). Löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Äther, leicht in Wasser, schwer in kaltem Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung. Liefert beim Erhitzen mit Wasser  $\beta$ -Toluyll-4-brom-phenylhydrazin.

**Amissäure- $[\beta$ -nitroso- $\beta$ -(4-brom-phenyl)-hydrazid],  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisoyl-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{12}O_3N_3Br = C_6H_4Br \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Anisoyl-4-brom-phenylhydrazin (S. 446) mit Isoamylnitrit in Eisessig bei 0° (GIOVETTI, *G.* **39** II, 660). — Hellgelbe Blättchen. *F.*: 100—101° (Zers.); löslich in Alkohol, leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Äther, Benzol, Chloroform. — Liefert mit siedendem Wasser  $\beta$ -Anisoyl-4-brom-phenylhydrazin.

**N-Nitroso-N'-nitro-N'-benzoyl-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -nitro- $\beta$ -benzoyl-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{13}H_9O_4N_4Br = C_6H_4Br \cdot N(NO) \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Lösen der aus 4-Brom-benzol-diazoniumacetat-(1) und dem Kaliumsalz des Phenylndinitromethans (Bd. V, S. 343) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{13}H_9O_4N_4Br$  (s. bei 4-Brom-diazobenzol, Syst. No. 2193; vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537) in wasserfreiem Benzol unter Kühlung (PONZIO, *G.* **39** I, 561). — Gelbliche Blättchen. *F.*: 121—122° (Zers.); sehr wenig löslich in kaltem Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, schwer in Chloroform, löslich in Alkohol und Wasser; zersetzt sich an feuchter Luft (P., *G.* **39** I, 562). — Liefert bei der Einw. von kaltem Wasser  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl-4-brom-phenylhydrazin; mit feuchten organischen Solvenzien entsteht Benzoyl-[4-brom-phenyl]-diimid  $C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (P., *G.* **39** I, 564).

**Naphthochinon - (1.2) - [dichlor - brom-phenylhydrazon] - (I)**  $C_{16}H_9ON_2Cl_2Br = C_6H_3Cl_2Br \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [4.6-Dichlor-2-brom-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (Formel I) und [2.6-Dichlor-4-brom-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (Formel II), Syst. No. 2120.



**2.4-Dibrom-phenylhydrazin**  $C_6H_6N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2.4-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 655) durch Diazotierung und Reduktion des Diazoniumsalzes mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung (P. MEYER, *A.* **272**, 219). Durch Zusatz von 2 Tln. Brom zu einer stark gekühlten Lösung von 1 Tl.  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin in 10 Tln. rauchender Salzsäure, neben  $\beta$ -Acetyl-2.4-dibrom-phenylhydrazin und 2.4-Dibrom-benzol-diazoniumsalz-(1) (L. MICHAELIS, *B.* **26**, 2192; vgl. KLIEEISEN, *B.* **27**, 2552). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Acetyl-2.4-dibrom-phenylhydrazin mit starker Salzsäure (L. M.). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 91° (P. MEY), 92° (L. M.). — Leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol, Ligroin, Petroläther, fast unlöslich in kaltem Wasser (P. MEY.). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade  $\beta$ -Acetyl-2.4-dibrom-phenylhydrazin (s. u.) (P. MEY.).

**N'-Acetyl-N-[2.4-dibrom-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl-2.4-dibrom-phenylhydrazin**  $C_8H_8ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2.4-Dibrom-phenylhydrazin (s. o.) mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (P. MEYER, *A.* **272**, 220). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 146° (P. MEY.; L. MICHAELIS, *B.* **26**, 2192). Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser (P. MEY.).

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.4-dibrom-phenylhydrazon] ([2.4-Dibrom-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (S. 372) mit überschüssigem Bromwasser (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 341). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 166°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. — Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 2.4-Dibrom-anilin.

**Thionyl-2.4-dibrom-phenylhydrazin**  $C_6H_4ON_2Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Aus 2.4-Dibrom-phenylhydrazin beim Schütteln der essigsauren Lösung mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) (KLIEEISEN, *B.* **27**, 2553). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 99°.

**2.5-Dibrom-phenylhydrazin**  $C_6H_6N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2.5-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 659) durch Diazotierung und Reduktion des entstandenen Diazoniumsalzes mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Natriumdisulfit (NEUFELD, *A.* **248**, 96). — Nadeln oder Blättchen (aus heißem Wasser oder Ligroin). *F.*: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Hydrochlorid. Nadeln (aus heißem Wasser).

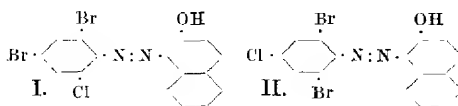
**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.5-dibrom-phenylhydrazon] ([2.5-Dibrom-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in 2 Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (vgl. HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2268).

a) Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert 2,5-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 659) in einem Gemisch von Essigsäure und Salzsäure, fügt die berechnete Menge Cyaneessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) zu der erhaltenen Diazoniumsalzlösung und versetzt mit Natriumacetat; aus der Lösung des Rohproduktes in Kalilauge wird durch Salzsäure die  $\alpha$ -Form gefällt (MARQUARDT, *J. pr.* [2] 52, 164). — F: 172°.

b) Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man verfährt zunächst wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, fällt aber die Lösung des Rohproduktes in Kalilauge nicht durch Salzsäure sondern durch Kohlendioxyd (M., *J. pr.* [2] 52, 164). — F: 144°.

**3,4-Dibrom-phenylhydrazin**  $C_6H_4N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . Das von P. MEYER, A. 272, 215, als solches beschriebene Präparat ist als 4-Brom-phenylhydrazin (S. 434) erkannt (VOROČEK, JIRČ, *Bl.* [4] 33 [1923], 918; vgl. HUMPHREYS, BLOOM, EVANS, *Soc.* 123 [1923], 1766).

**Naphthochinon - (1,2) - [chlor - dibrom-phenylhydrazon] - (I)**  $C_{10}H_5ON_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [6-Chlor-2,4-dibrom-benzol] - <1 azo 1> - naphthol - (2) (Formel I) und [4-Chlor-2,6-dibrom-benzol] - <1 azo 1> - naphthol - (2) (Formel II), Syst. No. 2120.

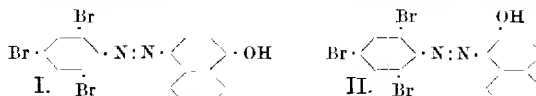


**2,4,6-Tribrom-phenylhydrazin**  $C_6H_3N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man verteilt 1 Tl. 2,4,6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) in 10 Tln. starker Salzsäure, fügt 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzu und gießt die klare Lösung in eine salzsaure Lösung von überschüssigem Zinnchlorür; das ausgeschiedene Hydrochlorid wird durch Ammoniak zerlegt (NEUFELD, A. 248, 96). — Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt gegen 146° unter Zersetzung (N.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und in warmem Alkohol (N.). Bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure beständige Salze (N.). — Gibt beim Mischen mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid  $\beta$ -Acetyl-2,4,6-tribrom-phenylhydrazin (s. u.), beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid  $\alpha, \beta$ -Diacetyl-2,4,6-tribrom-phenylhydrazin (S. 452) (WIDMAN, B. 28, 1931).

**N,N'-Bis - [2,4,6-tribrom-phenyl] - hydrazin, 2,4,6,2',4',6'-Hexabrom-hydrazobenzol**  $C_{12}H_6N_2Br_6 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2Br_3$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 1 Tl. 2,4,6,2',4',6'-Hexabrom-azoxybenzol (Syst. No. 2207) mit 20 Tln. Alkohol, 2 Tln. Zinkstaub und 1 Tl. 10%iger Salmiaklösung (v. PECIMANN, NOLD, B. 31, 564). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126—127°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

**p-Chinon-mono-[2,4,6-tribrom-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_4ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 2',4',6'-Tribrom-4-oxy-azobenzol  $C_6H_2Br_3 \cdot N : N \cdot C_6H_4 : OH$ , Syst. No. 2112.

**Naphthochinon-mono - [2,4,6-tribrom-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_9ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [2,4,6-Tribrom-benzol] - <1 azo 4> - naphthol - (1) (Formel I), Syst.



No. 2119, und [2,4,6-Tribrom-benzol] - <1 azo 1> - naphthol - (2) (Formel II), Syst. No. 2120.

**Oxy-chinon-mono-[2,4,6-tribrom-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_7O_3N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu 2',4',6'-Tribrom-2,4-dioxy-azobenzol  $C_6H_2Br_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**Oxy-methyl-chinon-mono - [2,4,6-tribrom-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_9O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(OH) : O$ . Vgl. hierzu 2',4',6'-Tribrom-4,6-dioxy-2-methyl-azobenzol  $C_6H_2Br_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**N'-Acetyl-N-[2,4,6-tribrom-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl-2,4,6-tribrom-phenylhydrazin**  $C_8H_7ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. 2,4,6-Tribrom-phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid oder bei längerem Kochen des Hydrochlorids des 2,4,6-Tribrom-phenylhydrazins mit Eisessig (WIDMAN, B. 28, 1931). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 188°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol.

**[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-2,4,6-tribrom-phenylhydrazin, „Nitroacetaldehyd-2,4,6-tribrom-phenylhydrazon“ ([2,4,6-Tribrom-benzolazo]-nitroäthan)  $C_8H_5O_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht neben  $\alpha, \alpha$ -Bis-[2,4,6-tribrom-benzolazo]- $\alpha$ -nitroäthan (Syst. No. 2092) bei der Umsetzung von diazotiertem 2,4,6-Tribrom-anilin mit**

Nitroäthan in essigsaurer Lösung; die sich ausscheidenden gelben Flocken werden mit  $\pi/_{10}$ -Natronlauge ausgezogen, wobei  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2.4.6-tribrom-benzolazo]- $\alpha$ -nitroäthan zurückbleibt; aus dem alkalischen Filtrat fällt beim Ansäuern das [ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin aus (BAMBERGER, FREI, *B.* 30, 3835). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), F: 116—117°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol und heißem Ligroin.

**N,N'-Diäcetyl-N-[2.4.6-tribrom-phenyl]-hydrazin**,  $\alpha,\beta$ -Diäcetyl-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin  $C_{10}H_9O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 28, 1931). Entsteht auch beim längeren Kochen von 1-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-semicarbazid (s. u.) mit Essigsäureanhydrid (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°.

**2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure-äthylester**, [ $\beta$ -(2.4.6-Tribrom-phenyl)-hydrazino]-ameisensäure-äthylester,  $\omega$ -[2.4.6-Tribrom-phenyl]-carbazin-säure-äthylester  $C_9H_9O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) in Benzollösung (W., *B.* 28, 1929). — Nadeln oder Prismen. F: 103°. Äußerst leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin. — Gibt bei der Oxydation in Eisessig mit Kaliumpermanganat bei 0° [2.4.6-Tribrom-benzolazo]-ameisensäure-äthylester (Syst. No. 2092).

**1-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-semicarbazid**  $C_7H_6ON_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin, gelöst in kochendem Alkohol, durch Vermischen mit einer konz. Lösung von Kaliumcyanat (Bd. III, S. 31) und Ansäuern mit Essigsäure (W., *B.* 28, 1928). — Nadeln. Schmilzt bei 235—236° unter Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt in Eisessig bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat [2.4.6-Tribrom-benzolazo]-ameisensäure-amid (Syst. No. 2092). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht  $\alpha,\beta$ -Diäcetyl-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin (s. o.).

**4-Methyl-1-[2.4.6-tribrom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_8N_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin und Methylsenföhl (Bd. IV, S. 77) in alkoh. Lösung (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1085). — F: 206°. Löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol.

**4-Phenyl-1-[2.4.6-tribrom-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{10}N_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin und Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) in alkoh. Lösung (M., *B.* 32, 1083, 1085). — F: 203°. Löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol.

**1-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-4-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{12}N_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin und p-Tolylsenföhl (Bd. XII, S. 956) in alkoh. Lösung (M., *B.* 32, 1083, 1085). — F: 201°. Löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2.4.6-tribrom-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester** ([2.4.6-Tribrom-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester)  $C_{12}H_{11}O_3N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht in zwei Formen aus Acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 632) und diazotiertem 2.4.6-Tribrom-anilin (KJELLIN, *B.* 30, 1968). Beim Krystallisieren aus Ligroin erhält man zunächst eine bei 121—123° schmelzende Form. Die erstarrte Schmelze bildet eine zweite zwischen 95—109° schmelzende, nicht rein erhaltene Form<sup>1)</sup>.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazon]** ([2.4.6-Tribrom-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)  $C_{11}H_8O_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in 2 Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (vgl. HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

a) Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert in Essigsäure suspendiertes 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) nach Zusatz von Salzsäure mit Natriumnitrit bei 0°, versetzt die entstandene Diazoniumsalzlösung mit Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) und salzt das Reaktionsprodukt mit Natriumacetat aus; aus der Lösung des Rohproduktes in Kalilauge wird durch Salzsäure nur die  $\alpha$ -Form ausgefällt (MARQUARDT, *J. pr.* [2] 52, 166). — F: 134°. 100 g Benzol lösen bei 15° 8,852 g. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wie auch beim Kochen mit Alkohol in die  $\beta$ -Form (s. u.) über.

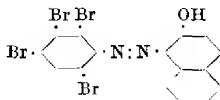
b) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man kuppelt, wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, diazotiertes 2.4.6-Tribrom-anilin mit Cyanessigester, fällt aber die Lösung des Rohproduktes in Kalilauge nicht durch Salzsäure sondern durch Kohlendioxyd (M., *J. pr.* [2] 52, 166). Entsteht auch aus der  $\alpha$ -Form beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Alkohol (M.). — F: 141°. 100 g Benzol lösen bei 15° 5,103 g.

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] beschreiben CHATTAWAY, DALDY (*Soc.* 1928, 2762) eine nach dem oben angegebenen Verfahren erhaltene, in gelben Nadeln krystallisierende Form vom Schmelzpunkt 96,5°.

**N-Benzolsulfonyl-N'-cyan-N-[2.4.6-tribrom-phenyl]-hydrazin,  $\alpha$ -Benzolsulfonyl- $\beta$ -cyan-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin**  $C_{13}H_5O_2N_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$ . *B.* Durch Vermischen der alkoh. Lösungen von 2.4.6-Tribrom-benzol-syn-diazocyanid-(1) oder von 2.4.6-Tribrom-benzol-anti-diazocyanid-(1) (Syst. No. 2092) und Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* 30, 2556). — Zersetzt sich bei 162°. Verdünnte Natronlauge spaltet in Benzolsulfinsäure und 2.4.6-Tribrom-benzol-anti-diazocyanid-(1).

**2.3.4.6-Tetrabrom-phenylhydrazin**  $C_6H_4N_2Br_4 = C_6HBr_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man suspendiert 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin (Bd. XII, S. 668) in der 10-fachen Menge starker Salzsäure, diazotiert mit der berechneten Menge Natriumnitrit und gießt die Diazoniumsalzlösung in eine salzsaure Lösung von überschüssigem Zinnchlorür (NEUFELD, *A.* 248, 97). — Prismen (aus Ligroin). F: 167°. Schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol.

**Naphthochinon-(1.2)-[2.3.4.6-tetrabrom-phenyl]-hydrazon-(1)**  $C_{16}H_5ON_2Br_4 = C_6HBr_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [2.3.4.6-Tetrabrom-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2120.



#### c) Jod-Derivate des Phenylhydrazins.

**2-Jod-phenylhydrazin**  $C_6H_7N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man diazotiert 2-Jod-anilin (Bd. XII, S. 669), reduziert das Diazoniumsalz mit Zinnchlorür und Salzsäure und zerlegt das entstandene Zinndoppelsalz des 2-Jod-phenylhydrazins mit Natronlauge (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 139). — Krystallinisch erstarrendes Öl.

**3-Nitro-benzaldehyd-[2-jod-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_2N_3I = C_6H_4I \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) und 2-Jod-phenylhydrazin (*B.*, M., *J. pr.* [2] 75, 139). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol.

**Kohlensäure-bis-[2-jod-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}N_4I_2 = (C_6H_4I \cdot NH \cdot N : )_2C$ . Vgl. hierzu N.N'-Bis-[2-jod-phenyl]-formazan  $C_6H_4I \cdot N : N : CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4I$  (Syst. No. 2092).

**Glyoxylsäure-[2-jod-phenylhydrazon]**  $C_8H_7O_2N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2-Jod-phenylhydrazin und Dichloressigsäure mit Pottasche in wäbrig-alkoholischer Lösung (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 139). Entsteht neben N.N'-Bis-[2-jod-phenyl]-formazan (Syst. No. 2092) beim Eintragen von diazotiertem 2-Jod-anilin in eine wäbr. Lösung von Malonsäure in Gegenwart von Natriumacetat (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] 71, 375). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 156° (*B.*, M.), 160° unter Aufschäumen (*B.*, W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Benzol und Äther (*B.*, W.). — Reagiert nicht mit salpetriger Säure (*B.*, M.).

**N.N'-Bis-[3-jod-phenyl]-hydrazin, 3.3'-Dijod-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{10}N_2I_2 = C_6H_4I \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4I$ . *B.* Aus 3.3'-Dijod-azoxybenzol (Syst. No. 2207) beim kurzen Kochen mit alkoh. Schwefelammonium (GABRIEL, *B.* 9, 1410). — Krystalle. F: 89—90°. Leicht löslich in den üblichen Mitteln. — Zersetzt sich mit Salzsäure unter Abscheidung von Jod. Gibt bei der Oxydation mit alkoh. Eisenchlorid oder beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle 3.3'-Dijod-azobenzol (Syst. No. 2092).

**4-Jod-phenylhydrazin**  $C_6H_7N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man diazotiert in starker Salzsäure suspendiertes 4-Jod-anilin (Bd. XII, S. 670) mit der berechneten Menge Natriumnitrit und gießt die Diazoniumsalzlösung in eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure (NEUFELD, *A.* 248, 98). — Nadeln (aus Wasser). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, verd. Essigsäure.

**N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-hydrazin, 4-Jod-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{11}N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Reduktion von 4-Jod-azobenzol (Syst. No. 2092) mit alkoh. Schwefelammonium (NOELTING, WERNER, *B.* 23, 3255). — Nadeln. F: 105—106° (*N.*, W.). Umlagerung von 4-Jod-hydrazobenzol durch Salzsäure: JACOBSON, FERTSCH, HEUBACH, *A.* 303, 330.

**N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-hydrazin, 4.4'-Dijod-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{10}N_2I_2 = C_6H_4I \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4I$ . *B.* Aus 4.4'-Dijod-azoxybenzol (Syst. No. 2207) bei 1-stdg. Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* 9, 1408). — Nadeln oder Blättchen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Leicht löslich in heißem Alkohol,

Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol. — Zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Abscheidung von Jod. Gibt in alkoh. Lösung beim Behandeln mit alkoh. Eisenchlorid 4,4'-Dijod-azobenzol (Syst. No. 2092).

**Äthyliden - 4 - jod - phenylhydrazin, Acetaldehyd - [4 - jod - phenylhydrazon]**  $C_8H_9N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Jod-phenylhydrazin und Acetaldehyd (NEUFELD, *A.* 248, 99). — Schwach gelbe Nadeln (aus Ligroin). *F*: 107°.

**Isopropyliden-4-jod-phenylhydrazin, Aceton - [4-jod-phenylhydrazon]**  $C_9H_{11}N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Jod-phenylhydrazin und Aceton (NEUFELD, *A.* 248, 98). — Weiße Blättchen (aus Ligroin). *F*: 114°. Bräunt sich an der Luft.

**Benzal-4-jod-phenylhydrazin, Benzaldehyd - [4-jod-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Jod-phenylhydrazin (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 313). — Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). *F*: 121°.

**2,4-Dijod-phenylhydrazin**  $C_6H_6N_2I_2 = C_6H_3I_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eintragen einer aus 2,4-Dijod-anilin (Bd. XII, S. 675) mit Natriumnitrit und Salzsäure hergestellten Diazoniumsalzlösung in eine Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure (NEUFELD, *A.* 248, 99). — Nadeln (aus Ligroin). *F*: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Wasser). *F*: 163° (Zers.).

**Benzal-2,4-dijod-phenylhydrazin, Benzaldehyd - [2,4-dijod-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}N_2I_2 = C_6H_3I_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzaldehyd und 2,4-Dijod-phenylhydrazin (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 314). — Farblose Tafelchen (aus Alkohol). *F*: 104°.

#### d) Nitroderivate des Phenylhydrazins.

**2-Nitro-phenylhydrazin**  $C_6H_7O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Nitro-phenylhydrazin- $\alpha,\beta$ -disulfonsäure, erhalten aus 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit überschüssigem Kaliumsulfid, durch Kochen mit verd. Salzsäure (HANTZSCH, BORGHANS, *B.* 30, 90, 92). *Darst.* Man löst 10 g 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) in 100 g konz. Salzsäure, fügt zur abgekühlten Lösung eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in 35 g Wasser und tröpfelt dann, sobald alles gelöst ist, unter Kühlung auf 0° eine Lösung von 32 g Zinnchlorür in 32 g konz. Salzsäure hinzu; man saugt den Niederschlag ab, löst ihn in heißem Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff; das so erhaltene Hydrochlorid zersetzt man durch überschüssiges Natriumacetat (BISCHLER, *B.* 22, 2801). — Ziegelrote Nadeln (aus Benzol). *F*: 90° (BL.; HA., BORG.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol (BL.). — Gibt bei Behandlung mit Alkalilauge oder langsamer mit wäßr. Ammoniak die Verbindung  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(OH) \end{smallmatrix} \cdot N$  (Syst. No. 3803) (NIETZKI, BRAUNSCHEWIG, *B.* 27, 3381; ZINCKE, SCHWARZ, *A.* 311, 332). Das salzsaure Salz gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit p-Chinon (Bd. VII, S. 609) 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol (Syst. No. 2112), mit p-Chinon-monooxim (Bd. VII, S. 622) p-Chinon-oxim-[2-nitro-phenylhydrazon] (Syst. No. 2188) (BOESCHE, *A.* 357, 175, 182). —  $C_6H_7O_2N_3 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in der Kälte in Wasser und Alkohol, leicht in der Wärme (BL.). —  $2 C_6H_7O_2N_3 + H_2SO_4$ . Fleischrote Nadelchen. Leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol (BL.). —  $2 C_6H_7O_2N_3 + H_3PO_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 160° (KLEBEISEN, *B.* 27, 2551).

**Methylen-2-nitro-phenylhydrazin, Formaldehyd - [2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_7H_9O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH_2$ . *B.* Aus Formaldehyd und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37). — *F*: 85°.

**Äthyliden-2-nitro-phenylhydrazin, Acetaldehyd - [2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_8H_9O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetaldehyd und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (v. E., B., *R.* 24, 37). — *F*: 124°<sup>1)</sup>.

**Isopropyliden-2-nitro-phenylhydrazin, Aceton - [2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_9H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Aceton und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (v. E., B., *R.* 24, 37). — *F*: 70°.

**Diäthylketon-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Diäthylketon (Bd. I, S. 679) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (v. E., B., *R.* 24, 37). — *F*: 60°.

<sup>1)</sup> PRAPHULLA CH. GUHA, MAHENDRA K. DE, *C.* 1926 II, 213 geben den Schmelzpunkt 101° an.

**2-Nitro-phenylhydrazon des Cyclohexanons**  $C_{12}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_{10}$ . *B.* Aus Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (BOESCHE, *A.* 359, 67). — Goldbraune Nadeln (aus Methylalkohol). *F.*: 74°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure 8-Nitro-carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3081).

**Benzal-2-nitro-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzaldehyd und 2-Nitro-phenylhydrazin, gelöst in warmem Alkohol (BISCHLER, *B.* 22, 2803). — Dunkelrote Blättchen (aus siedendem Benzol). *F.*: 186—187°; unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol (Bl.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, *B.* 33, 1304. — Wird in alkoh. Ammoniak durch hydroschwefligsaures Natrium  $Na_2S_2O_4$  zu Benzaldehyd-[2-amino-phenylhydrazon] (Syst. No. 2083) reduziert (FRANZEN, *B.* 40, 910).

**2-Nitro-benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37). — *F.*: 225°.

**3-Nitro-benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (v. E., *B.*, *R.* 24, 37). — *F.*: 230°.

**4-Nitro-benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (v. E., *B.*, *R.* 24, 37). — *F.*: 255°.

**Acetophenon-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Acetophenon (Bd. VII, S. 271) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (v. E., *B.*, *R.* 24, 37). — *F.*: 138°.

**p-Toluyaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Toluyaldehyd (Bd. VII, S. 297) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37). — Rote Nadelchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 183° (v. E., Bl.), 181° (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* 32, 1286).

**Cinnamal-2-nitro-phenylhydrazin, Zimtaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \cdot O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37). — *F.*: 190°.

**Benzophenon-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Benzophenon (Bd. VII, S. 410) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (v. E., *B.*, *R.* 24, 37). — *F.*: 161°.

**Acetonyliden-2-nitro-phenylhydrazin,  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazono]-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_9H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Zerlegen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure ([2-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure, S. 459) durch Schmelzen, durch Erwärmen mit Glycerin oder durch Erhitzen mit Alkalien (BAMBERGER, *B.* 17, 2418). Durch Erwärmen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester (S. 459) mit Alkalien (B.). — *Darst.* Man löst 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) in absol. Alkohol, leitet in die durch Eis + Natriumchlorid gekühlte Lösung ca. 5 Minuten lang nitrose Gase (aus  $As_2O_3$  und Salpetersäure, D: 1,3), gießt dann in Wasser und versetzt die filtrierte Lösung ohne abzukühlen mit der verd. Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigsäureäthylester und 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd; die jetzt noch sauer reagierende Mischung wird  $\frac{1}{4}$  Stde. lang bei ca. 40° digeriert und bleibt dann 1 Tag stehen; die ausgeschiedenen Krystalle werden 1—2 Minuten mit alkoh. Kali erwärmt und dann in Wasser gegossen, wobei etwas  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure in Lösung bleibt (B.). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 123° bis 124°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in siedendem Wasser; unlöslich in Alkalien.

**Succindialdehyd-bis-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{16}O_4N_6 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2]_2$ . *B.* Aus Succindialdehyd (Bd. I, S. 767) und essigsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin in Wasser (HARRIES, KRÜTZFELD, *B.* 39, 3673). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) mit 1  $H_2O$ . Verliert das Krystallwasser bei 100°. *F.*: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig.

**p-Chinon-mono-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 \cdot O$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**p-Chinon-oxim-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{10}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 \cdot N \cdot OH$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-hydroxylamino-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ , Syst. No. 2188.



**Methyl-chinon-mono-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol und 2'-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Toluchinon - imid - [2 - nitro - phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : NH$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol und 2'-Nitro-4-amino-2-methyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2173.

**Toluechinon-oxim-(1)-[2-nitro-phenylhydrazon]-(4)<sup>1)</sup>**  $C_{13}H_{12}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-hydroxylamino-3-methyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot OH$ , Syst. No. 2188.

**Thymochinon - [2 - nitro - phenylhydrazon] - (1)<sup>2)</sup>**  $C_{16}H_{17}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2115.

**Thymochinon-oxim-(1)-[2-nitro-phenylhydrazon]-(4)<sup>2)</sup>**  $C_{16}H_{18}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-hydroxylamino-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot OH$ , Syst. No. 2188.

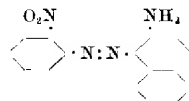
**Phenacal-2-nitro-phenylhydrazin,  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[2-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-äthan, Phenylglyoxal- $\omega$ -[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Existiert in zwei (wahrscheinlich stereoisomeren) Formen (BAMBERGER, SCHMIDT, *B.* 34, 2006, 2013).

a) Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung der  $\beta$ -Form in Eisessig, Aceton oder Benzol neben der  $\beta$ -Form ab (*B.*, SCH., *B.* 34, 2013). — Orangerote Nadelchen. Schmilzt je nach Art des Erhitzens zwischen 113° und 117° (*B.*, SCH.). Wird durch Erhitzen auf Schmelztemperatur, Kochen mit Alkohol und anscheinend auch durch längeres Liegen in die  $\beta$ -Form übergeführt (*B.*, SCH.).

b) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man diazotiert 19,4 g 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) in 56 ccm konz. Salzsäure mit 9,8 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, trägt die Diazoniumsalzlösung in eine Lösung von 61 g Natriumacetat in 300 g Wasser ein und fügt eine Lösung von benzoylessigsaurem Kali, gewonnen aus 27 g Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) durch 24-stdg. Stehenlassen mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 190 g Wasser, hinzu; der hierbei ausfallende Niederschlag wird mit öfter erneuertem Eis durchgeknetet und bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert (*B.*, SCHMIDT, *B.* 34, 2013; vgl. *B.*, CALMAN, *B.* 18, 2565). Entsteht aus der  $\alpha$ -Form durch Erhitzen auf Schmelztemperatur, durch Kochen mit Alkohol und anscheinend auch durch längeres Liegen (*B.*, SCH.). — Goldgelbe Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 145,5° bis 146,5°, langsam erhitzt, bei 141,5—142,5° (*B.*, SCH.). — Wird durch Verdunsten der Lösung in Benzol, Eisessig oder Aceton teilweise in die  $\alpha$ -Form (s. o.) verwandelt (*B.*, SCH.).

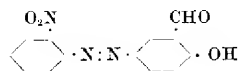
**Naphthochinon-mono-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu die Artikel 2-Nitro-benzol-azo-naphthol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2119, 2120.

**Naphthochinon - (1,2) - imid - (2) - [2-nitro-phenylhydrazon] - (1)**  $C_{16}H_{12}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : NH$ . Vgl. hierzu [2-Nitro-benzol] - <1 azo 1> - naphthylamin - (2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2181.



**$\beta$ , $\delta$ -Dioxo- $\gamma$ -[2-nitro-phenylhydrazono]-pentan ([2-Nitro-benzolazo]-acetylaceton)**  $C_{11}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Acetylaceton (Bd. I, S. 777) und 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in salzsaurer Lösung (BÜLOW, SCHLOTTERBECK, *B.* 35, 2190). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 180°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton und Eisessig.

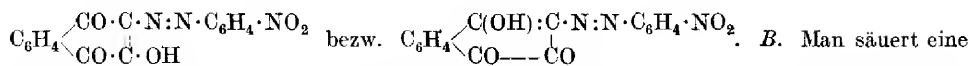
**2 - Formyl - p - chinon - [2 - nitro - phenylhydrazon] - (4)**  $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CHO) : O$ . Vgl. hierzu [2-Nitro-benzol] - <1 azo 5> - salicylaldehyd (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2137.



**1,3,4-Trioxo-2-[2-nitro-phenylhydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1,2,3,4) bzw. [2-Nitro-benzol] - <1 azo 3> - [2-oxy-naphthochinon-(1,4)] bzw. [2-Nitro-benzol] - <1 azo 3> - [4-oxy-naphthochinon-(1,2)]**  $C_{16}H_9O_5N_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} CO \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \cdot CO \end{array}$  bzw.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluechinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „Thymochinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.



Lösung des Natriumsalzes des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) bzw. 4-Oxy-naphthochinons-(1.2) (Bd. VIII, S. 300) schwach mit Essigsäure an und versetzt mit einer überschüssigen Natriumacetat enthaltenden Lösung von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (KEHRMANN, GOLDENBERG, *B.* 30, 2129). — Orangegelbe Nadelchen (aus Eisessig). F: 255—257° (Zers.).

**Salicylal-2-nitro-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37). — F: 193°.

**2-Acetoxy-benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon], Acetylsalicylaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Man läßt gleiche Gewichtsteile Salicylaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon] und Acetylchlorid 8 Stdn. bei 0° stehen und gießt in verd. Schwefelsäure (AUWERS, *A.* 365, 331). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in heißem Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

**4-Oxy-benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37). — F: 235°.

**$\beta$ -[2-Methoxy-phenyl]-propio-phenon-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -[2-Methoxy-phenyl]-propio-phenon (Bd. VIII, S. 180) und 2-Nitro-phenylhydrazin bei 10-stdg. Erwärmen in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (FEUERSTEIN, MUSCULUS, *B.* 34, 411). — Orangerote Nadelchen (aus Alkohol). F: 120—121°.

**2-Methoxy-p-quinon-[2-nitro-phenylhydrazon]-(4)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) : \text{O}$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-oxy-3-methoxy-azobenzol  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ , Syst. No. 2126.

**6-Methoxy-4-propenyl-o-quinon-[2-nitro-phenylhydrazon]-(2)**  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3)(\text{O} \cdot \text{CH}_3) : \text{O}$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-6-oxy-5-methoxy-3-propenyl-azobenzol  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3)(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ , Syst. No. 2127.

**6-Methoxy-4-allyl-o-quinon-[2-nitro-phenylhydrazon]-(2)**  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_3) : \text{O}$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ , Syst. No. 2127.

**[1-Arabinose]-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus 1-Arabinose (Bd. I, S. 860) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 38; RECLAIRE, *B.* 41, 3669). — Rotgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 180° (R.), 172° (v. E., B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (R.). Optisches Drehungsvermögen: v. E., B.

**[1-Xylose]-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (vgl. Bd. I, 865). Rote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 123°; leicht löslich in Methylalkohol (RECLAIRE, *B.* 42, 1424).

**Rhamnose-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus Rhamnose (Bd. I, S. 870) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 38; RECLAIRE, *B.* 41, 3670). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 151° (R.), 162° (v. E., B.). Optisches Drehungsvermögen: v. E., B.

**[d-Glykose]-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus d-Glykose (Bd. I, S. 879) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 38; RECLAIRE, *B.* 41, 3667). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (R.), 158° (v. E., B.). Leicht löslich in Alkohol (R.). Optisches Drehungsvermögen: v. E., B.

**[d-Mannose]-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus d-Mannose (Bd. I, S. 905) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 38; RECLAIRE, *B.* 41, 3668). — Gelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 173° (R.), 171° (v. E., B.). Ziemlich schwer löslich in Methylalkohol (R.), sehr wenig in Alkohol (v. E., B.). Optisches Drehungsvermögen: v. E., B.

**[d-Galaktose]-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus d-Galaktose (Bd. I, S. 909) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 38; RECLAIRE, *B.* 41, 3669). — Rotgelbe krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 172° (R.), 178° (v. E., B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (R.). Gelatiniert leicht in Alkohol (v. E., B.). Optisches Drehungsvermögen: v. E., B.

[d-Fructose]-[2-nitro-phenylhydrazon]  $C_{12}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 2-Nitro-phenylhydrazin und d-Fructose (Bd. I, S. 918) in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *B.* 24, 38; RECLAIRE, *B.* 41, 3668). — Ziegelrotes Krystallpulver (aus Methylalkohol). *F*: 155—156° (*R.*), 162° (*v. E.*, *B.*). Optisches Drehungsvermögen: *v. E.*, *B.*

[d-Glykosen]-bis-[2-nitro-phenylhydrazon], [2-Nitro-phenyl]-d-glykosazon  $C_{18}H_{20}O_8N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei längerem Stehen von d-Glykose (Bd. I, S. 879) und 2-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig (RECLAIRE, *B.* 41, 3667). — Ziegelrotes Pulver. *F*: 215—217°. Unlöslich in Alkohol.

[2-Nitro-phenyl]-sorbosazon  $C_{18}H_{20}O_8N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Dunkelrotes Pulver. *F*: 211—212° (RECLAIRE, *B.* 42, 1424).

*N'*-Formyl-*N*-[2-nitro-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Formyl-2-nitro-phenylhydrazin  $C_7H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Man neutralisiert wasserfreie Ameisensäure teilweise mit Natriumcarbonat, gibt eine dem angewandten Natriumcarbonat ungefähr entsprechende Menge salzsaures 2-Nitro-phenylhydrazin hinzu und erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade (BISCHLER, *B.* 22, 2804). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 177°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, reichlich in siedendem Wasser, wenig in Äther und Benzol. Die Lösungen werden durch Alkalien rot- bis blauviolett gefärbt. —  $\beta$ -Formyl-2-nitro-phenylhydrazin liefert bei Behandlung mit 3%igem Natriumamalgam in alkoholischer, durch Essigsäure stets sauer gehaltener Lösung und Abdampfen der Lösung Benzo-1.2.4-triazin ( $\alpha$ -Phen-triazin)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N:CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N:N \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3809) neben o-Phenylendiamin und 2-Methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474).

*N'*-Acetyl-*N*-[2-nitro-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl-2-nitro-phenylhydrazin  $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin mit trockenem Natriumacetat und überschüssigem Eisessig auf dem Wasserbad (*B.*, *B.* 22, 2804). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 140—141°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, reichlich in heißem Benzol und heißem Wasser. — Liefert bei Behandlung mit 3%igem Natriumamalgam in alkoholischer, durch Essigsäure stets sauer gehaltener Lösung Methyl-benzo-1.2.4-triazin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N:C \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N:N \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3809), daneben manchmal  $\beta$ -Acetyl-2-amino-phenylhydrazin.

*N,N'*-Diacetyl-*N*-[2-nitro-phenyl]-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-2-nitro-phenylhydrazin  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Neben  $\beta$ -Acetyl-2-nitro-phenylhydrazin aus salzsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in der Wärme (*B.*, *B.* 22, 2804). Aus  $\beta$ -Acetyl-2-nitro-phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid bei 120° (*B.*). — Rote Prismen (aus verd. Alkohol). *F*: 57—58°. Leicht löslich in heißem Wasser und warmem Alkohol, reichlich in heißem Benzol und in kaltem Eisessig, schwer in warmem Äther.

*N'*-Benzoyl-*N*-[2-nitro-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl-2-nitro-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Nitro-phenylhydrazin und überschüssigem Benzoesäureanhydrid bei 100° (*B.*, *B.* 22, 2805). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, reichlich in kaltem Äther und Benzol.

Oxalsäure-bis-[2-nitro-phenylhydrazid]  $C_{14}H_{12}O_6N_6 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot]_2$ . *B.* Aus Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) und 2-Nitro-phenylhydrazin auf dem Wasserbad (*B.*, *B.* 22, 2805). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol).

4-Phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-semicarbazid  $C_{13}H_{12}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) und 2-Nitro-phenylhydrazin in trockenem Benzol (BORSCHKE, RECLAIRE, *B.* 40, 3812, Anm. 1). — Gelbe Nadelchen (aus Methylalkohol). *F*: 220°.

4-Methyl-1-[2-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid  $C_8H_{10}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Nitro-phenylhydrazin und Methylsenföhl (Bd. IV, S. 77) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1085). — *F*: 201—202°.

4-Äthyl-1-[2-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid  $C_9H_{12}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2-Nitro-phenylhydrazin und Äthylsenföhl (Bd. IV, S. 123) in Alkohol (*M.*, *B.* 32, 1083, 1085). — *F*: 167—168°.

4-Phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid  $C_{13}H_{12}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Nitro-phenylhydrazin und Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) in Alkohol (*M.*, *B.* 32, 1083, 1085). — *F*: 185—186°.

**Kohlensäure-bis-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : N)_2C$ . Vgl. hierzu N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-formazan  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , Syst. No. 2092.

**Glyoxylsäure-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus Malonsäure (Bd. II, S. 566) und 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Natriumacetat, neben N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-formazan (Syst. No. 2092) (BUSCH, FREY, B. 36, 1378; B., WOLBRING, J. pr. [2] 71, 370). — Bräunlichgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 204—205° (B., W.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, Aceton, Eisessig (B., F.), kaum löslich in Benzol und Äther (B., W.). — Liefert bei der Reduktion o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) (B., W.). — Saures Ammoniumsalz  $NH_4C_8H_6O_4N_3 + C_8H_7O_4N_3$ . Bräunlichgelbe Krystalle. F: 197—198° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol (B., W.). —  $AgC_8H_6O_4N_3$ . Graugelbe Nadelchen (B., W.).

**Methylester**  $C_9H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die methyllkoholische Lösung des Glyoxylsäure-[2-nitro-phenylhydrazons] (BUSCH, WOLBRING, J. pr. [2] 71, 372). — Gelbe Nadeln (aus Methyllkohol). F: 140°. Leicht löslich in Benzol und Äther, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

**Äthylester**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die äthylalkoholische Lösung des Glyoxylsäure-[2-nitro-phenylhydrazons] (B., W., J. pr. [2] 71, 372). — Gelbe Nadeln. F: 106°.

**2-Nitro-phenylhydrazon der Glyoxylcarbamidsäure, [(2-Nitro-phenylhydrazono)-acetyl]-carbamidsäure**  $C_9H_8O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von Alloxan-[2-nitro-phenylhydrazon] (Syst. No. 3627) mit verd. Soda-lösung (KÜHLING, B. 31, 1975). — Hellgelbe Nadeln (aus warmem salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt bei 194—196° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und heißem Wasser.

**Phenylglyoxylsäurenitril-[2-nitro-phenylhydrazon], Benzoylcyanid-[2-nitro-phenylhydrazon]** [(2-Nitro-benzolazo)-benzylecyanid]  $C_{14}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_5$ . B. In geringen Mengen neben viel Phenylglyoxylsäurenitril-[4-nitro-phenylhydrazon] (S. 482) durch spontane Umlagerung des Reaktionsproduktes aus der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonnitrils (Bd. IX, S. 457) und Benzoldiazoniumacetat (PONZIO, GIOVETTI, G. 39 II, 550). — Orangerote Nadeln (aus Aceton). F: 187°. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Äther, schwer in warmem Alkohol, leicht in warmem Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Benzoesäure, Blausäure und o-Phenylendiamin.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure [(2-Nitro-benzolazo)-acetessigsäure]**  $C_{10}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Der Äthylester entsteht durch Einw. von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf Acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 632), gelöst in Kalilauge; man verseift den Ester mit verd. Natronlauge (BAMBERGER, B. 17, 2416). — Darst. Man löst 3 g 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) in möglichst wenig warmer, rauchender Salzsäure, kühlt in Kältemischung und gießt langsam eine verdünnte, wäßrige Lösung von 1,5 g Natriumnitrit hinzu; nach 12 Stdn. wird die Lösung stark mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und dann tropfenweise unter Kühlung mit der verd. Lösung von 2,9 g Acetessigester und 1,3 g Kaliumhydroxyd versetzt; man gibt jetzt einige Tropfen verd. Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, läßt 12 Stdn. stehen und filtriert dann den Ester ab; der Ester wird umkrystallisiert und durch 1—2 Minuten langes Erwärmen mit alkoh. Kali verseift; die alkal. Lösung verdünnt man stark mit Wasser und fällt mit Salzsäure (B., B. 17, 2416). — Hellbraune, stark wie Musivgold glänzende Blättchen. Schwärzt sich gegen 183° und schmilzt bei 185° unter Abgabe von Kohlendioxyd. Sehr schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig und in heißem Alkohol. Unzersezt löslich in konz. Schwefelsäure mit braungrüner Farbe und daraus durch Wasser fällbar. — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt teilweise in Kohlendioxyd und  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazono]-propan (S. 455); leichter erfolgt diese Spaltung durch Erhitzen auf ca. 130° unter Zusatz von Glycerin oder beim Erwärmen mit Kalilauge. —  $AgC_{10}H_8O_5N_3$ . Schwefelgelber Niederschlag. Setzt sich aus einer heißen wäßrigen Lösung flockig-krystallinisch ab.

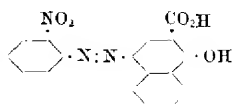
**Äthylester**  $C_{12}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Goldglänzende Blättchen. F: 92—93° (B., B. 17, 2416; vgl. KJELLIN, B. 30, 1968). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig; löslich in heißem Wasser (B.).

**p-Chinon-carbonsäure-(2)-[2-nitro-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure ([2-Nitro-benzolazo]-benzoylessigsäure)**  $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf Benzoylessigsäureäthylester (Bd. X, S. 674), gelöst in Kalilauge, und Verseifung des entstandenen Esters mit alkoh. Kali (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2565). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 177°. Schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Äther und Eisessig. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf Schmelzpunkttemperatur in Kohlendioxyd und Phenacal-2-nitro-phenylhydrazin (S. 456).

**$\beta$ -Oximino- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Oximino-benzoylessigsäure-[2-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erwärmt das Ammoniumsalz der  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin (B., C., *B.* 18, 2566). — Orange gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

**Naphthochinon-(1,4)-carbonsäure-(2)-[2-nitro-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{17}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6(CO_2H):O$ . Vgl. hierzu [2-Nitro-benzol]-[1-azo 4]-[1-oxynaphthoesäure-(2)] (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2143.



**Mesoxalsäure-dimethylester-[2-nitro-phenylhydrazon] ([2-Nitro-benzolazo]-malonsäure-dimethylester)**  $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Man behandelt 2-Nitro-anilin in Salzsäure mit Natriumnitrit, gibt die Diazoniumsalzlösung zu einer gut gekühlten Lösung von Malonsäuredimethylester (Bd. II, S. 572) in Alkohol und versetzt mit Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4176). — Nadelchen (aus verdünntem siedendem Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in siedendem Wasser; schwer löslich in verd. Alkalilauge. — Liefert beim Erwärmen mit Methylamin (Bd. IV, S. 32) in alkoh. Lösung das 2-Nitro-phenylhydrazon des Mesoxalsäure-bis-methylamids.

**2-Nitro-phenylhydrazon des Mesoxalsäure-bis-methylamids**  $C_{11}H_{13}O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erwärmen von Mesoxalsäuredimethylester-[2-nitro-phenylhydrazon] (s. o.) in alkoh. Lösung mit Methylamin (Bd. IV, S. 32) auf dem Wasserbade (B., G., *B.* 37, 4176). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187°.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2-nitro-phenylhydrazon] ([2-Nitro-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_{11}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomere aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert 2-Nitro-anilin in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit Isoamylnitrit, fügt Cyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 585) hinzu und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser; man löst das Rohprodukt in alkoh. Kalilauge und gießt die Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure (UHLMANN, *J. pr.* [2] 51, 228). — Schuppen (aus Benzol). F: 116°. 100 g Benzol lösen bei 18° 9,49 g. Geht bei 160° in die  $\beta$ -Form über.

Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man kuppelt, wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, diazotiertes 2-Nitro-anilin mit Cyanessigester, fällt aber die alkoholisch-alkalische Lösung des Rohproduktes nicht durch Salzsäure, sondern durch Einleiten von Kohlendioxyd und Verdünnen mit Wasser (U., *J. pr.* [2] 51, 228). Entsteht auch beim Erhitzen der  $\alpha$ -Form (s. o.) auf 160° (U.). — Prismen (aus Benzol). F: 146°. 100 g Benzol lösen bei 18° 3,75 g. Leicht löslich in Alkohol.

Salze. Kaliumsalz. Violettbraune, metallglänzende Blättchen (U.). —  $AgC_{11}H_9O_4N_4$ . Schmutziggelber, flockiger Niederschlag (U.).

**4,6-Dihalogen-3-amino-o-chinon-imid-(1)-[2-nitro-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{12}H_9O_2N_5Hg_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4Hg_2(NH_2):NH$ . Vgl. hierzu 3,5-Dihalogen-2'-nitro-2,6-diamino-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_4Hg_2(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-phenylhydrazid]**  $C_{12}H_{10}O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-anilin mit Schwefeldioxyd und salpetriger Säure in gut gekühlter alkoholischer Lösung (LIMPRICHT, *B.* 20, 1241). — Hellgelbe, mikroskopische Prismen. F: 150° (Zers.).

**Thionyl-2-nitro-phenylhydrazin**  $C_6H_5O_3N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Beim Schütteln von salzsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin (S. 454), gelöst unter Zusatz von Natriumacetat in warmem Wasser und wenig Alkohol, mit überschüssigem Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) (KLEIßSEN, *B.* 27, 2551). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 128°.

**3-Nitro-phenylhydrazin**  $C_6H_5O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man diazotiert salzsaures 3-Nitro-anilin, reduziert die Diazoniumverbindung mit Zinn und Salzsäure, wobei

die Temperatur nicht viel über 0° steigen darf; ist die Reduktion beendet, so saugt man den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser aus, löst in warmem Wasser und leitet durch die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff; die vom Schwefelzinn abfiltrierte, hellgelbe Lösung scheidet beim Erkalten salzsaures 3-Nitro-phenylhydrazin aus, das, mit Natriumacetatlösung behandelt, die freie Base liefert (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2809). Aus dem Dikaliumsalz der 3-Nitro-phenylhydrazin- $\alpha,\beta$ -disulfonsäure (S. 468) beim Kochen mit verd. Salzsäure (HANTZSCH, BOEGHAUS, *B.* **30**, 91). — Kanariengelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 93° (Br., Br.). Schwer löslich in siedendem Wasser, in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig und Chloroform (Br., Br.). — Wird von Zinnchlorür oder Natriumamalgam zu m-Phenylendiamin reduziert (Br., Br.). —  $C_6H_7O_2N_3 + HCl$ . Gelbe Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und in konz. Salzsäure (Br., Br.). —  $2C_6H_7O_2N_3 + H_2SO_4$ . Gelbe Krystalldrusen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwer in siedendem Alkohol (Br., Br.).

**Äthyliden-3-nitro-phenylhydrazin, Acetaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon]**  
 $C_8H_9O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$ .

a) Präparat von Bischler, Brodsky. *B.* Beim Erwärmen von 2 g 3-Nitro-phenylhydrazin mit 1 g Acetaldehyd (Br., Br., *B.* **22**, 2813). — Gelbe krystallinische Masse (aus heißem Alkohol). F: 98°. Spärlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

b) Präparat von van Ekenstein, Blanksma. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenylhydrazin mit Acetaldehyd in Alkohol (v. E., Bl., *R.* **24**, 36). — F: 142°.

**[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-3-nitro-phenylhydrazin**  $C_8H_8O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$  s. S. 465.

**Isopropyliden-3-nitro-phenylhydrazin, Aceton-[3-nitro-phenylhydrazon]**  
 $C_9H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ .

a) Präparat von Bischler, Brodsky. *B.* Beim Erwärmen einer essigsäuren Lösung von 2 g 3-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid mit 1 g Kaliumhydroxyd und 0,8 g Aceton (Br., Br., *B.* **22**, 2813). — Dunkelrote Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 112°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

b) Präparat von van Ekenstein, Blanksma. *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Aceton in siedendem Alkohol (v. E., Br., *R.* **24**, 36). — F: 125°.

**Diäthylketon-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenylhydrazin mit Diäthylketon in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **24**, 36). — F: 105°.

**3-Nitro-phenylhydrazon des Cyclohexanons**  $C_{12}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_{10}$ . *B.* Aus Cyclohexanon und 3-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (BORSCHKE, *A.* **359**, 68). — Feurigrote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 102–103°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 7-Nitro-carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3081).

**3-Nitro-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3)**  $C_{13}H_{17}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_9 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15) in Alkohol (B., *A.* **359**, 68). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°.

**3-Nitro-phenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5)**  $C_{14}H_{17}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_8(CH_3)_2$ . *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 59) in Alkohol (B., *A.* **359**, 69). — Rubinrote Prismen (aus Alkohol). F: 140°.

**[d-Carvon]-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{19}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH[C(:CH_2) \cdot CH_3] \\ C(CH_3) = CH \end{matrix} > CH_2$ . *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und d-Carvon (Bd. VII, S. 153) in Alkohol (B., *A.* **359**, 70). — Orangerote Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 105–106°.

**Benzal-3-nitro-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon]**  
 $C_{13}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

a) Präparat von Bischler, Brodsky. *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Benzaldehyd in heißem Alkohol (Br., Br., *B.* **22**, 2813). — Carminrote Nadelchen (aus siedendem Alkohol). F: 117–118°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Äther, heißem Eisessig und Benzol.

b) Präparat von van Ekenstein, Blanksma. *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Benzaldehyd in heißem Alkohol (v. E., Bl., *R.* **24**, 36). — F: 130°.

**2-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenylhydrazin mit 2-Nitro-benzaldehyd in

Alkohol (ROUGY, *Bl.* [3] **21**, 594; VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **24**, 36). — Rote Krystalle. F: 203° (R.), 205° (v. E., B.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin (R.).

**3-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Analog der des 2-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazons]. — Braune Krystalle. F: 209° (R.), 213° (v. E., Bl.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (R.).

**4-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .

a) Präparat von Rougy. *B.* Analog der des 2-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazons]. — Rote Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 216°; schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (R., *Bl.* [3] **21**, 595).

b) Präparat von van Ekenstein, Blanksma. *B.* Analog der des 2-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazons]. — F: 228°. (v. E., Bl., *R.* **24**, 36).

**Acetophenon - [3 - nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Acetophenon und 3-Nitro-phenylhydrazin, gelöst in heißem Alkohol (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2814; VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **24**, 36). — F: 160° (Bl., Br.), 163° (v. E., Br.). Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Äther und Benzol (Bl., Br.).

**p-Toluyaldehyd - [3 - nitro - phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenylhydrazin, gelöst in Alkohol, mit p-Toluyaldehyd (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **24**, 36). — F: 155°.

**Cinnamal - 3 - nitro - phenylhydrazin, Zimtaldehyd - [3 - nitro - phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenylhydrazin, gelöst in Alkohol, mit Zimtaldehyd (v. E., Bl., *R.* **24**, 36). — F: 146°.

**Benzophenon-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenylhydrazin, gelöst in Alkohol, mit Benzophenon (v. E., Bl., *R.* **24**, 36). — F: 138°.

**p-Chinon-mono-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-4-oxy-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**p-Chinon-imid-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{10}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NH$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-4-amino-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2172.

**Toluchinon - imid - [3 - nitro - phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : NH$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol und 3'-Nitro-4-amino-2-methyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2173.

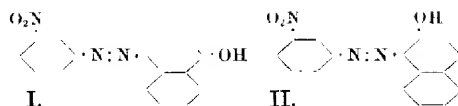
**4-Methyl-o-chinon-[3-nitro-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Phenacal - 3 - nitro - phenylhydrazin,  $\alpha$  - Oxo -  $\beta$  - [3 - nitro - phenylhydrazono] -  $\alpha$ -phenyl-äthan, Phenylglyoxal- $\omega$ -[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Existiert in zwei (wahrscheinlich stereoisomeren) Formen (BAMBERGER, O. SCHMIDT, *B.* **34**, 2006, 2015).

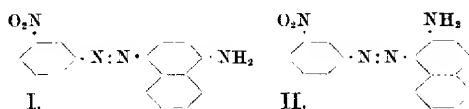
a) Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man trägt eine klare, aus 13,5 g Benzoylessigester (Bd. X, S. 674), 5 g Kali und 95 ccm Wasser hergestellte Lösung von benzoylessigsaurem Kalium ein in eine eisgekühlte Lösung von 3-Nitro-benzol-diazoniumacetat(1), die man unmittelbar vorher aus 9,7 g 3-Nitro-anilin, 4,9 g Natriumnitrit, 16,5 g konz. Salzsäure und 30 g Natriumacetat bereitet hat; der sofort ausfallende Niederschlag besteht aus einem Gemisch von Phenylglyoxal- $\omega$ -[3-nitro-phenylhydrazon] und N,N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formazylyphenylketon  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 2092); zur Trennung wird die Fällung abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und wiederholt mit ungenügenden Mengen Alkohol ausgekocht; es bleibt so die in Alkohol sehr wenig lösliche Formazyilverbindung zurück; das alkoh. Filtrat gibt auf Zusatz von Wasser einen gelbbraunen Niederschlag, der, wiederholt aus siedendem Ligroin und Benzol umkrystallisiert, die  $\alpha$ -Form liefert (B., O. SCH., *B.* **34**, 2015). — Hell orangegelbe Nadeln von violetter Oberflächenschimmer. Schmilzt bei 139–140°, schnell erhitzt, 1–2° höher. Leicht löslich in Benzol. Wird durch längeres Kochen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel in die  $\beta$ -Form umgelagert.

b) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Aus der  $\alpha$ -Form durch längeres Kochen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol (B., O. SCH.). — Orangebraune Nadeln von blauvioletter Schimmer. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 149° und 152°. Wird durch Kochen mit Ligroin-Benzol in die  $\alpha$ -Form umgewandelt.

**Naphthochinon-mono-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [3-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-naphthol-(1) (Formel I), Syst. No. 2119, und [3-Nitro-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (Formel II), Syst. No. 2120.



**Naphthochinon-imid-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{12}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : NH$ . Vgl. hierzu [3-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-naphthylamin-(1) (Formel I), Syst. No. 2180, und [3-Nitro-benzol]-<1 azo 1>-naphthylamin-(2) (Formel II), Syst. No. 2181.



**Benzil-mono-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzil (Bd. VII, S. 747) und 3-Nitro-phenylhydrazin (BISCHLER, BRODSKY, B. 22, 2814). — Orangegelbe Nadelchen (aus Benzol). F: 158°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol.

**$\beta$ , $\delta$ -Dioxo- $\gamma$ -[3-nitro-phenylhydrazono]-pentan ([3-Nitro-benzolazo]-acetyl-aceton)**  $C_{11}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Acetylaceton und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in salzsaurer Lösung (BÜLOW, SCHLOTTERBECK, B. 35, 2191). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 140°.

**3.5-Bis-phenylhydrazon-1-[3-nitro-phenylhydrazon] des Cyclohexanhexons, symm. Trichinoyl-bis-phenylhydrazon-mono-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{24}H_{17}O_5N_7 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6(O_2N) : N : NH \cdot C_6H_5)_2$ . Vgl. hierzu Bis-benzolazo-[3-nitro-benzolazo]-phloroglucin  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6(OH)_3 : N : N \cdot C_6H_5)_2$ , Syst. No. 2131.

**Salicylal-3-nitro-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

a) Präparat von Rougy. B. Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Salicylaldehyd in heißem Alkohol (R., Bl. [3] 21, 595). — Braune Krystalle. F: 76°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin.

b) Präparat von van Ekenstein, Blanksma. B. Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Salicylaldehyd in Alkohol (v. E., BL., R. 24, 36). F: 197°.

**2-Acetoxy-benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon], Acetylsalicylaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon] und 2—3 Mol.-Gew. Acetylchlorid in Pyridin (AUWERS, A. 365, 332). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich außer in Ligroin und Petroläther. — Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in Salicylaldehyd-[acetyl-(3-nitro-phenyl)-hydrazon] (S. 464) um.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon], Benzoylsalicylaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Eintragen von Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) in eine konzentrierte alkoholische Lösung von 3-Nitro-phenylhydrazin bei höchstens 30° (Au., A. 365, 315, 333). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Fast unlöslich in Ligroin und Petroläther, sonst meist schwer löslich in der Kälte.

**Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{18}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . B. Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton (Bd. VIII, S. 149) in Alkohol in Gegenwart von etwas Eisessig (TORREY, BREWSTER, Am. Soc. 31, 1325). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 232—233° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger löslich in Eisessig, Äther, unlöslich in Kohlenstofftetrachlorid und Ligroin. Unlöslich in wäßr. Alkalien.

**Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{18}H_{14}O_3N_3Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$ . B. Beim Kochen von Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton (Bd. VIII, S. 150) mit 3-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig (TORREY, BREWSTER, Am. Soc. 31, 1325). — Orangefarbene Krystalle (aus Aceton und Alkohol). Schmilzt bei 201—204° (Zers.). Leicht löslich in heißem Aceton und Anilin, schwer in Benzol und heißem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Unlöslich in wäßr. Natronlauge.

**2-Methoxy-p-ehinon-[3-nitro-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{13}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-4-oxy-3-methoxy-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2126.



**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[3-nitro-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**Dioxy-chinon-mono-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(OH)_2 : O$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-2.4.6-trioxy-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

**[l-Arabinose] - [3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose (Bd. I, S. 860) und 3-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37; RECLAIRE, *B.* 41, 3669). — Rotgelbe Krystallmasse. *F.*: 182° (v. E., BL.), 179—180° (R.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser (v. E., BL.). Optisches Drehungsvermögen: v. E., BL.

**[l-Xylose] - [3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Xylose (Bd. I, S. 865) und 3-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade (RECLAIRE, *B.* 41, 3669). — Gelbes Pulver. Bei ca. 120° tritt Zersetzung ein, bei 130° ist die Masse geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

**Rhamnose - [3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ .

a) Präparat von van Ekenstein, Blanksma. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-phenylhydrazin mit der berechneten Menge Rhamnose (Bd. I, S. 870) in 96%igem Alkohol (v. E., BL., *R.* 24, 37). — Gelbe Krystalle. *F.*: 156°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. Optisches Drehungsvermögen: v. E., BL.

b) Präparat von Reclaire. *B.* Aus Rhamnose und 3-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade (R., *B.* 41, 3670). — Rotgelbes Krystallpulver. *F.*: 104—105°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

**4.6-Bis-[3-nitro-phenylhydrazon] des Cyclohexen-(1)-ol-(1)-tetrons-(3.4.5.6)**  $C_{18}H_{12}O_7N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H(OH)(O)_2)_2$ . Vgl. hierzu Bis-[3-nitro-benzolazo]-phloroglucin  $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N)_2C_6H(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

**[d-Glykose] - [3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glykose (Bd. I, S. 879) und 3-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37; RECLAIRE, *B.* 41, 3666). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 115—116° (R.), 110° (v. E., BL.). Leicht löslich in Alkohol (R.), schwer löslich in Wasser (v. E., BL.). — Optisches Drehungsvermögen: v. E., BL.

**[d-Mannose] - [3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Mannose (Bd. I, S. 905) und 3-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37; RECLAIRE, *B.* 41, 3667). — Schwach gelbliche Krystalle. *F.*: 162° (v. E., BL.), 162—163° (R.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser (v. E., BL.). Optisches Drehungsvermögen: v. E., BL.

**[d-Galaktose] - [3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Galaktose (Bd. I, S. 909) und 3-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 37; RECLAIRE, *B.* 41, 3668). — Gelbe krystallinische Masse. *F.*: 181—182° (R.), 182° (v. E., BL.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser (v. E., BL.). Optisches Drehungsvermögen: v. E., BL.

**[d-Glykosen] - bis-[3-nitro-phenylhydrazon], [3-Nitro-phenyl]-d-glykosazon**  $C_{18}H_{20}O_8N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 ) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glykose (Bd. I, S. 879) und 3-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig bei Zimmertemperatur (RECLAIRE, *B.* 41, 3666). — Rotbraunes Pulver. *F.*: ca. 228°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.

**Salicylaldehyd-[acetyl-(3-nitro-phenyl)-hydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Bei der Verseifung von Acetylsalicylaldehyd-[acetyl-(3-nitro-phenyl)-hydrazon] (s. u.) mit kalter alkoholischer Natronlauge (AUWERS, *A.* 365, 332). Beim Kochen von Acetylsalicylaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon] (S. 463) mit Eisessig (Au., *A.* 365, 333). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 164°, wahrscheinlich  $\frac{1}{2}$  oder 1  $H_2O$  enthalten, oder weiße Nadelchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 162—163°, die anscheinend wasserfrei sind. Beide Formen sind in warmem Eisessig, in Benzol und in siedendem Alkohol leicht löslich, in Äther schwer löslich und in Petroläther unlöslich.

**Acetylsalicylaldehyd-[acetyl-(3-nitro-phenyl)-hydrazon]**  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch 1—2-stdg. Erhitzen von Salicylaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon] (S. 463) mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat auf 120—130° (Au., *A.* 365, 315, 332). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 149—150°. Ziemlich leicht löslich.

**N'-Acetyl-N-[3-nitro-phenyl]-hydrazin, β-Acetyl-3-nitro-phenylhydrazin**  $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenylhydrazin

mit überschüssigem Eisessig auf dem Wasserbade (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2810). — Goldgelbe Blättchen (aus heißem Wasser). F: 145°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und siedendem Wasser, schwerer in kaltem Benzol.

[*a*-Nitro-äthyliden]-3-nitro-phenylhydrazin ([3-Nitro-benzolazo]-nitroäthan)  $C_8H_8O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des Nitroäthans und 3-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) in wäbr. Lösung (HALLMANN, *B.* **9**, 391). — Gelbes Pulver. In heißem Alkohol leicht löslich. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Krystalle der Verbindung  $C_8H_{14}N_4 + 2HCl + SnCl_4$ . — Natriumsalz. Orangefarbener Niederschlag. Unlöslich in Natronlauge.

N.N'-Diacetyl-N-[3-nitro-phenyl]-hydrazin, *a*,*β*-Diacetyl-3-nitro-phenylhydrazin  $C_{16}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-phenylhydrazin oder *β*-Acetyl-3-nitro-phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 140—150° (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2811). — Braune Tafeln (aus Essigsäure). F: 150°. Leicht löslich in heißem Wasser und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N'-Acetyl-N-benzoyl-N-[3-nitro-phenyl]-hydrazin, *β*-Acetyl-*a*-benzoyl-3-nitro-phenylhydrazin  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 2-stgd. Erhitzen von *β*-Acetyl-3-nitro-phenylhydrazin mit einem großen Überschuß von Benzoesäureanhydrid auf 160° (BL., BR., *B.* **22**, 2812). — Schwach gelbgefärbte kugelige Aggregate (aus Cumol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in heißem Cumol, unlöslich in Benzol.

N'-Benzoyl-N-[3-nitro-phenyl]-hydrazin, *β*-Benzoyl-3-nitro-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenylhydrazin mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoesäureanhydrid auf 100° (BL., BR., *B.* **22**, 2811). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol.

N-Acetyl-N'-benzoyl-N-[3-nitro-phenyl]-hydrazin, *a*-Acetyl-*β*-benzoyl-3-nitro-phenylhydrazin  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 2-stgd. Erhitzen von *β*-Benzoyl-3-nitro-phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluß (BL., BR., *B.* **22**, 2813). — Schwachgelbliche kugelige Aggregate (aus Cumol). F: 147°. Sublimiert bei 100° in Nadelchen. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol.

N.N'-Dibenzoyl-N-[3-nitro-phenyl]-hydrazin, *a*,*β*-Dibenzoyl-3-nitro-phenylhydrazin  $C_{20}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 2-stgd. Erhitzen von 1 g 3-Nitro-phenylhydrazin mit 3 g Benzoesäureanhydrid auf 160—170° (BL., BR., *B.* **22**, 2811). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 153°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

[3-Nitro-phenylhydrazono]-chloroessigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(3-nitro-phenylhydrazon)]  $C_{10}H_{10}O_4N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Chlor auf *β*-Oxo-*α*-[3-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([3-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester, S. 466) (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* **87**, 1862). — Orangefarbige Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153°.

[3-Nitro-phenylhydrazono]-bromessigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester-[bromid-(3-nitro-phenylhydrazon)]  $C_{10}H_{10}O_4N_3Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus *β*-Oxo-*α*-[3-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([3-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester) in Eisessig mit der berechneten Menge Brom in Gegenwart von Natriumacetat (Bo., L., *Soc.* **87**, 1862). — Orangefarbige Rhomboeder (aus Eisessig). F: 144—145°.

4-Phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid  $C_{13}H_{12}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Phenylsenfö in Alkohol (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2815), neben 4-Phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 466) (BUSCH, REINHARDT, *B.* **42**, 4607). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 146—147° (BL., BR.), 144° (BUSCH, Privatmitteilung). Leicht löslich in Chloroform, heißem Methylalkohol und Äthylalkohol, weniger in Äther und Benzol (BUSCH, R.). — Lagert sich bei 160° in 4-Phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid um (BUSCH, R.).

4-Phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[4-phenyl-2-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon]  $C_{20}H_{16}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid und Benzaldehyd (BUSCH, R., *B.* **42**, 4608). — Hellgelbe Nadeln. F: 165—166°.

1-[3-Nitro-phenyl]-semicarbazid  $C_7H_8O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem 3-Nitro-phenylhydrazin und Kaliumcyanat (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 372). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in siedendem Äther und Benzol.

**4-Phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-semicarbazid**  $C_{13}H_{12}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Phenylisocyanat in Benzol (BORSCHÉ, RECLAIRE, *B.* 40, 3812 Anm. 1). — Gelbe Blättchen (aus Methylalkohol). *F.*: 220°.

**4-Methyl-1-[3-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_{10}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Methylsenföhl (Bd. IV, S. 77) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1085). — *F.*: 176—177°.

**4-Phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin und Phenylsenföhl in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1085), neben 4-Phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 465) (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4607). Aus 4-Phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid beim Erhitzen auf 160° (*B.*, *R.*, *B.* 42, 4608). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 164° (*M.*; *B.*, *R.*).

**1-[3-Nitro-phenyl]-1-benzoyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 188—189°; leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* 73, 372).

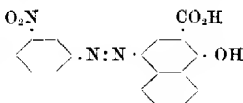
**[3-Nitro-phenylhydrazono]-halogenessigsäure-äthylester**  $C_{10}H_{10}O_3N_3Hlg = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CHlg \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. S. 465.

**Acetessigsäureäthylester-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 3-Nitro-phenylhydrazin, gelöst in Alkohol, und Acetessigsäureäthylester (BISCHLER, BRODSKY, *B.* 22, 2314). — Gelbrote Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 117°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in den anderen Lösungsmitteln in der Wärme.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[3-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([3-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester)**  $C_{12}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2$ . *B.* Neben *N,N'*-Bis-[3-nitro-phenyl]-formazylameisensäureäthylester  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 2092) aus Acetessigester und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in alkalischer Lösung (WEDEKIND, *B.* 32, 1920). — *F.*: 129—131° (*W.*). — Bei der Verseifung mit verd. Natronlauge entsteht eine kanariengelbe Säure, die zwischen 170° und 175° schmilzt (*W.*). Bei der Einw. von Chlor entsteht [3-Nitro-phenylhydrazono]-chloressigsäure-äthylester (S. 465) (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* 87, 1862).

**p-Chinon-carbonsäure-(2)-[3-nitro-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2H) : OH$ , Syst. No. 2143.

**Naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-[3-nitro-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{17}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu [3-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2143.



**Mesoxalsäure-dimethylester-[3-nitro-phenylhydrazon] ([3-Nitro-benzolazo]-malonsäure-dimethylester)**  $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und Malonsäure-dimethylester in wägrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4177). — *F.*: 115—116°.

**3-Nitro-phenylhydrazon des Mesoxalsäure-diamids**  $C_8H_9O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Beim Eintragen von rauchender Salpetersäure in eine abgekühlte eisessigsäure Lösung des Phenylhydrazons des Mesoxalsäurediamids (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* 67, 1004). Aus Mesoxalsäure-dimethylester-[3-nitro-phenylhydrazon] und überschüssigem Ammoniak (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4177). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 235° (*R.*, *O.*); schmilzt bei 235° (*B.*, *G.*).

**3-Nitro-phenylhydrazon des Mesoxalsäure-bis-methylamids**  $C_{11}H_{13}O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester-[3-nitro-phenylhydrazon] beim Erwärmen mit überschüssigem Methylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4177). — Gelbe filzige Nadeln. *F.*: 202—203°.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-nitro-phenylhydrazon] ([3-Nitro-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomere aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

**Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form.** *B.* Man diazotiert 3-Nitro-anilin in alkoholisch-salzsäurer Lösung mit Isoamylnitrit, fügt Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) hinzu und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser; man löst das Rohprodukt in alkoh. Kalilauge und gießt die Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure (UHLMANN, *J. pr.* [2] 51, 218). — Braune Nadeln (aus Benzol). *F.*: 136—137°. 100 g Benzol lösen bei 18° 0,484 g. — Geht beim Schmelzen in die  $\beta$ -Form über.

**Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form.** *B.* Man kuppelt, wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, diazotiertes 3-Nitro-anilin mit Cyanessigester, fällt aber die alkoholisch-alkalische

Lösung des Rohproduktes nicht durch Salzsäure, sondern durch Einleiten von Kohlendioxyd und Verdünnen mit Wasser (U., *J. pr.* [2] 51, 220). Entsteht auch beim Schmelzen der  $\alpha$ -Form (U.). — Hellbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°. 100 g Benzol lösen bei 18° 5,705 g. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Salze. Kaliumsalz. Orangefarbene wasserhaltige Nadelchen (U.). —  $\text{AgC}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4$ . Hellgelber flockiger Niederschlag (U.).

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-äthyl-(3-nitro-phenyl)-hydrazon**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem bei 120° getrockneten Kaliumsalz des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-nitro-phenylhydrazons] und Äthyljodid in absol. Alkohol im Einschlußrohr bei 140—150° (U., *J. pr.* [2] 51, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148° bis 149° (U., *J. pr.* [2] 51, 223). — Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120—130° entsteht N-Äthyl-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 702) (U., *J. pr.* [2] 51, 230).

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-benzoyl-(3-nitro-phenyl)-hydrazon**  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei 2-stdg. Kochen des entwässerten Kaliumsalzes des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-nitro-phenylhydrazons] mit überschüssigem Benzoylchlorid und Benzol (U., *J. pr.* [2] 51, 223). — Fast weiße Blättchen. F: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

**Carbonyl-bis-[mesoxalsäure-äthylester-nitril-(3-nitro-phenylhydrazon)], 2,4-Bis-[3-nitro-phenyl]-1,5-bis-[carbäthoxy-cyan-methylen]-carbohydrazid**  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_8 = \text{CO}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . B. Durch Einleiten von Phosgen in das mit Benzol angerührte Kaliumsalz des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-nitro-phenylhydrazons] und kurzes Kochen der gesättigten Lösung am Rückflußkühler (U., *J. pr.* [2] 51, 224). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 141—142°.

**Oxo-[3-nitro-phenylhydrazono]-bernsteinsäure, Dioxobernsteinsäure-mono-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. dioxyweinsäurem Natrium (Bd. III, S. 830) in verd. Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid (BISCHLER, BRODSKY, *B.* 22, 2814; vgl. GNEHM, BENDA, *A.* 299, 126). — Orangegelb, krystallinisch. Schmilzt unter Bräunung bei 175° (Bl., Br.). Schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig (Bl., Br.).

**Bis-[3-nitro-phenylhydrazono]-bernsteinsäure, Dioxobernsteinsäure-bis-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_6 = [\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})]_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. dioxyweinsäurem Natrium und 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid (BISCHLER, BRODSKY, *B.* 22, 2814; vgl. GNEHM, BENDA, *A.* 299, 126). — Gelb, krystallinisch. Schmilzt gegen 200° (Bl., Br.). Schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol (Bl., Br.).

**Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{S} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 323) in schwach essigsaurer Lösung (ROUGY, *Bl.* [3] 21, 595). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Färbt Wolle orangegelb.

**2-Acetamino-p-quinon-[3-nitro-phenylhydrazon]-(4)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) : \text{O}$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-4-oxy-3-acetamino-azobenzol  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ , Syst. No. 2185.

**Amino-quinon-imid-[3-nitro-phenylhydrazon]**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) : \text{NH}$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-2,4-diamino-azobenzol  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-phenylhydrazid]**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4\text{S} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . B. Man löst 3-Nitro-anilin in mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol und leitet nitrose Gase ein oder versetzt mit konz. Kaliumnitritlösung unterhalb 0° (LIMPRICHT, *B.* 20, 1240). — Blaßgelbe Nadeln. Schmilzt bei 160—162° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Äther und Chloroform. Unlöslich in verd. Mineralsäure. Unzersetzt löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Beim Kochen mit Barytwasser erhält man 3-Nitro-benzol und 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) (Bd. XI, S. 8).

**Thionyl-3-nitro-phenylhydrazin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3\text{S} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{SO}$ . B. Beim Schütteln von 3-Nitro-phenylhydrazin mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) in verd. Alkohol (KLIESEISEN, *B.* 27, 2549). — Hellgelbe Nadelchen (aus Benzol). F: 185°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol. — Brom erzeugt 3-Nitro-benzoldiazoniumperbromid-(1). Beim Erhitzen mit Thionylchlorid entsteht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1).

**N-[3-Nitro-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure, 3-Nitro-phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäure**  $C_6H_7O_5N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim häufigen Umkrystallisieren des Kaliumsalzes der 3-Nitro-phenylhydrazin- $\alpha, \beta$ -disulfonsäure (s. u.) aus Wasser (HANTZSCH, BORGHHAUS, *B.* 30, 91). —  $KC_6H_4O_5N_3S + H_2O$ . Gelb.

**N-[3-Nitro-phenyl]-hydrazin-N,N'-disulfonsäure, 3-Nitro-phenylhydrazin- $\alpha, \beta$ -disulfonsäure**  $C_6H_7O_8N_3S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_3H) \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Stehen von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Kaliumsulfidlösung (HANTZSCH, BORGHHAUS, *B.* 30, 91). —  $K_2C_6H_4O_8N_3S_2 + 2H_2O$ . Rote Tafeln (aus kalium-sulfithaltigem Wasser). Zerfällt bei häufigem Umkrystallisieren aus Wasser in Schwefelsäure und das Kaliumsalz der 3-Nitro-phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäure.

**4-Nitro-phenylhydrazin**  $C_6H_7O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Zersetzen von 4-nitro-phenylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäurem Natrium (S. 486) durch konz. Salzsäure (PURGOTTI, *R. A. L.* [4] 7 II, 267; BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* 26, 1306; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 62004; *Frdd.* 3, 50). Beim Kochen von 4-nitro-phenylhydrazin- $\alpha, \beta$ -disulfonsäurem Kalium (S. 487) mit verd. Salzsäure (HANTZSCH, BORGHHAUS, *B.* 30, 91). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Schmelzen des Schwefelwasserstoff-Additionsproduktes des 4-Nitro-benzol-diazosulphydrats-(1)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SH + H_2S$  (Syst. No. 2193), wie auch beim Kochen desselben mit Benzol (BAMBERGER, KRAUS, *B.* 29, 281). Entsteht neben 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von freiem 4-Nitro-benzol-isodiazohydrat-(1) (Syst. No. 2193) (BAM., K., *B.* 29, 286). — *Darst.* Man versetzt 10 g mit Wasser angefeuchtetes und mit 21 g 37%iger Salzsäure übergossenes 4-Nitro-anilin nach Zusatz von wenig Eis mit der Lösung von 6 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, filtriert, neutralisiert mit konz. Sodalösung und verdünnt auf 100 ccm; diese Lösung gießt man allmählich in 50 ccm eiskalte, mit 10 g Kaliumcarbonat versetzte Sulfidlösung. [Die Sulfidlösung wird erhalten durch Sättigen einer Lösung von 1 Tl. Ätzkali in 5 Tln. Wasser mit Schwefeldioxyd und Versetzen mit ca. 1,8 Tln. Kaliumcarbonat.] Das gefällte, abgesaugte und mit wenig Wasser gewaschene Kaliumsalz der 4-Nitro-phenylhydrazin- $\alpha, \beta$ -disulfonsäure wird 5 Minuten lang mit einer Mischung von 40 ccm 37%iger Salzsäure und 40 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt; das erhaltene Hydrochlorid zerlegt man durch Hinzufügen von Soda und schließlich von Natriumacetat (BAM., K., *B.* 29, 1834; vgl. Ch. F. SCH.). — Orangerote Blättchen und Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 157° (Zers.) (P.; BAM., St.). Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform (P.) und heißem Benzol (HA., Bo.), ziemlich löslich in warmem Wasser (P.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* 89, 997. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Zinkchlorid auf 185° entsteht 2,4-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 621) (HYDE, *B.* 32, 1817). Konzentrierte Salzsäure liefert bei 200° ein Produkt, aus welchem 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) isoliert werden konnte; mit verd. Salzsäure bei 120–130° bilden sich Nitrobenzol und 4-Nitro-anilin (HY.). Verwendung zur quantitativen Bestimmung von Aldehyden und Ketonen: VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 24, 33; BAM., *B.* 32, 1806; HY., *B.* 32, 1810. —  $C_6H_7O_2N_3 + HCl$ . Hellbräunlich-orangerote Blätter. Schwer löslich in Alkohol (P.); — Pikrat  $C_6H_7O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$ . Rote Nadeln (aus Wasser). F: 119–120°; löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Benzol (HY., *B.* 32, 1810).

**N,N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin, 4,4'-Dinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Behandeln von 4,4'-Dinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) mit alkoh. Schwefelammonium (LERMONTOW, *B.* 5, 234; WERNER, STIASNY, *B.* 32, 3272). Aus 4,4'-Dinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) durch wäbrig-alkoholisches Schwefelammonium in der Hitze (WE., ST., *B.* 32, 3272). — Gelbe Krystalle. F: 220° (L.), 234° (Zers.) (WE., ST.), 248–250° (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 42, 49), ca. 280° (Zers.) (FREUNDLER, BÉRANGER, *C. r.* 134, 1219). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol (L.). Nimmt Krystallacetone auf (WE., ST.). Löslich in Alkalien mit blauer Farbe; aus konz. Lösungen kann man schwarzblaue feste Salze erhalten (WE., ST.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure 4,4'-Dinitro-azobenzol (L.). Wird durch siedendes alkoh. Schwefelammonium in 4,4'-Diamino-hydrazobenzol (?) (S. 653) übergeführt (L.). Reagiert nicht mit Formaldehyd (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] 65, 106). Läßt sich nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht benzoylieren, aber durch Acetanhydrid und Natriumacetat in ein nicht näher untersuchtes Acetylderivat überführen.

**Methylen-4-nitro-phenylhydrazin, Formaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_7H_7O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot CH_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid (s. o.) und Formaldehyd (BAMBERGER, *B.* 32, 1807). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 181–182°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol bei Siedetemperatur.

**Äthyliden-4-nitro-phenylhydrazin, Acetaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_8H_9O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Mischen der wäbrig-alkoholischen

Lösungen von 4-Nitro-phenylhydrazin und überschüssigem Acetaldehyd (HYDE, *B.* 32, 1813). — Dunkelgoldgelbe Nadeln. F: 128,5°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Ligroin, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in Natronlauge mit dunkelroter Farbe.

**Nitroacetaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_6H_5O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . *B.* Aus Methazonsäure (Bd. I, S. 627) und 4-Nitro-phenylhydrazin in salzsaurer Lösung (MEISTER, *B.* 40, 3445). — Orangebraune Flocken (aus Chloroform + Petroläther). Zersetzt sich bei 141—142°. Löslich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe.

**Propyliden-4-nitro-phenylhydrazin, Propionaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_9H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Versetzen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Propionaldehyd (Bd. I, S. 629) mit einer Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin in 40%iger Essigsäure (DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). — Gelbe Nadeln. F: 123—124° (D.), 124—124,5° (ERDMANN, BEDFORD, RASPE, *B.* 42, 1342). Leicht löslich in Alkohol (D.).

**Isopropyliden-4-nitro-phenylhydrazin, Aceton-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_9H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Durch Versetzen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Aceton (Bd. I, S. 635) mit einer Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin in 40%iger Essigsäure (DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148—148,5° (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* 26, 1306), 149° (D.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln (BAM., *Str.*). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* 89, 997.

**Butyliden-4-nitro-phenylhydrazin, Butyraldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Versetzen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Butyraldehyd (Bd. I, S. 662) mit einer Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin in 40%iger Essigsäure (DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92°.

**Methyläthylketon-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Methyläthylketon (Bd. I, S. 666) und 4-Nitro-phenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 22, 435). — Goldgelbe Nadeln. F: 120—120,5° (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* 37, 1793), 128° (v. E., BL.), 128—129° (DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). Kaum löslich in Wasser, löslich in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Ligroin (BÜ., DEL.).

**Isobutyliden-4-nitro-phenylhydrazin, Isobutyraldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Versetzen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Isobutyraldehyd (Bd. I, S. 671) mit einer Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin in 40%iger Essigsäure (DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131,5—132°.

**Methylpropylketon-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Nitro-phenylhydrazin und Methylpropylketon (Bd. I, S. 676) in Eisessig (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* 37, 4530). — Orangerote Nadeln. Löst sich in verd. Alkalien mit weinroter Farbe.

**Diäthylketon-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Diäthylketon (Bd. I, S. 679) und 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 22, 435). — Gelbe Krystalle. F: 141°.

**Methylisopropylketon-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Versetzen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Methylisopropylketons (Bd. I, S. 682) mit einer Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin in 40%iger Essigsäure (DAKIN, *C.* 1908 I, 1260). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108 bis 109°. Leicht löslich in Alkohol.

**Isoamyliden-4-nitro-phenylhydrazin, Isovaleraldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Versetzen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Isovaleraldehyd (Bd. I, S. 684) mit einer Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin in 40%iger Essigsäure (D., *C.* 1908 I, 1259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109° bis 110°.

**Methyl-n-nonyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{17}H_{27}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Versetzen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Methyl-n-nonyl-ketons (Bd. I, S. 713) mit einer Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin in 30 Tln. 40%iger Essigsäure (D., *C.* 1908 I, 1260). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91°.

**4-Nitro-phenylhydrazon des Cyclohexanons**  $C_{12}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_{10}$ . *B.* Aus 4-Nitro-phenylhydrazin und Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) in Alkohol (BORSCHÉ, *A.* 359, 67). — Dunkelgelbe Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 146—147° (B.), 146° (CIUSA,

*R. A. L.* [5] 18 II, 66). Unlöslich in Wasser (C.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure 6-Nitro-carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3081) (B.).

**4-Nitro-phenylhydrazon des 3-Methyl-hexen-(2)-ons-(4)**  $C_{13}H_{17}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Methyl-hexen-(2)-on-(4) (Bd. I, S. 740) und 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BLAISE, HERMAN, *C. r.* 146, 1327; *A. ch.* [8] 20, 186, 194). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). *F:* 134° (Quecksilberbad).

**Isopropyl-isopropenyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{17}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C[CH(CH_3)_2] \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Isopropyl-isopropenyl-keton (Bd. I, S. 741) und 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BLAISE, HERMAN, *C. r.* 146, 700; *A. ch.* [8] 17, 387, 397). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). *F:* 89°.

**Methyl-cyclohexyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon], Hexahydroacetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{19}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_{11}$ . *B.* Durch kurzes Erwärmen von 4-Nitro-phenylhydrazin mit Methyl-cyclohexyl-keton (Bd. VII, S. 22) auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* 40, 3948). — Rotviolette Krystalle (aus Alkohol). *F:* 154° (v. B.; WALLACH, EVANS, *A.* 360, 48).

**4-Nitro-phenylhydrazon eines Trimethylcyclopentanons (?)**  $C_{14}H_{19}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_{14}$ , s. Bd. I, S. 771.

**4-Nitro-phenylhydrazon des 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4)**  $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH:CH \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CHCl_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 4-Nitro-phenylhydrazin und 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Bd. VII, S. 149) in alkoh. Lösung (AUWERS, KEIL, *B.* 35, 4213). — Rotgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei etwa 180°, rasch erhitzt, bei 190–200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Methylalkohol und Äthylalkohol, kaum löslich in Petroläther und Ligroin.

**[d-Carvon]-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{19}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH[C(:CH_2) \cdot CH_3] \\ C(CH_3) = CH \end{smallmatrix} CH_2$ . *B.* Aus d-Carvon (Bd. VII, S. 153) und 4-Nitro-phenylhydrazin (BORSCH, *A.* 359, 70). — Rotbraune Nadeln. *F:* 174–175°.

**Benzal-4-nitro-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man gibt 5,3 g Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) zu einer heißen Lösung von 7,8 g 4-Nitro-phenylhydrazin in 70 g Alkohol und erhitzt die Mischung zum Aufkochen (BILTZ, SIEDEN, *A.* 324, 321). — Orangerote Nadelchen (aus Alkohol). — *F:* 190° (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 22, 439), 191–192° (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* 36, 357), 192–193° (Br., S.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin; die Lösung in wäßr. Natronlauge ist hell ponceaurot, nach Zusatz von Alkohol tief violettstichig-rot (HYDE, *B.* 32, 1813). — Liefert bei der Oxydation durch Luft-sauerstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung unter Spaltung Benzoesäure (Br., S.). Liefert mit nitrosen Gasen oder Amylnitrit in Eisessig neben anderen Produkten  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzal-4-nitro-phenylhydrazin (S. 487) (BA., Pr.; vgl. BUSCH, KUNDE, *B.* 49 [1916], 317).

**[ $\alpha$ -Nitroso-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO) \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu S. 479.

**2-Nitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) und 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (CARRÉ, *C. r.* 140, 663; *Bl.* [3] 33, 1162; *A. ch.* [8] 6, 409). — Rote Prismen (aus Eisessig). *F:* 263° (C.), 250° (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 22, 439).

**3-Nitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (HYDE, *B.* 32, 1813). — Orangerote Blättchen. *F:* 247°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, leichter in Nitrobenzol, sehr leicht in Aceton.

**4-Nitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (H., *B.* 32, 1813). — Rote, intensiv violett leuchtende Nadeln. *F:* 249°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Amylalkohol, sehr leicht in Aceton.

**[ $\alpha$ -Nitro-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5$  s. S. 479.

**2,4-Dinitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_8O_6N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . *B.* Aus 2,4-Dinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 264) und salzsauerm 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung (SACHS, KEMPF, *B.* 35, 1232). — Carminrote Nadeln (aus Nitrobenzol). *F:* 283–285° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Nitrobenzol, kaum in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und verd. Natronlauge, löslich in konz.

Schwefelsäure mit roter Farbe. Durch Kochen mit einem Gemisch von konz. Salzsäure und Eisessig nicht spaltbar.

**2,4,6-Trinitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_8O_5N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . *B.* Aus 2,4,6-Trinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 266) und 4-Nitro-phenylhydrazin (SACHS, EVERDING, *B.* 36, 961). — Hellrote Nadeln (aus heißem Aceton). F: 247°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, leichter in Essigester und Nitrobenzol.

**2-Azido-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_2N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N_3$ . *B.* Aus 2-Azido-benzaldehyd (Bd. VII, S. 266) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoholisch-wäßriger Lösung (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 1335). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (Zers.). Ziemlich löslich in heißem Amylalkohol, heißem Benzol und heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

**3,6-Dichlor-2-azido-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_8O_2N_6Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot N_3$ . *B.* Man mischt die konzentrierten alkoholischen Lösungen von 3,6-Dichlor-2-azido-benzaldehyd (Bd. VII, S. 266) und 4-Nitro-phenylhydrazin und versetzt mit einigen Tropfen verd. Salzsäure (*B., D., B.* 34, 1325). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 155° unter Aufblähen zu einer bräunlichen Masse, die sich bei 233—234° (korr.) zu einer rotbraunen Schmelze verflüssigt. Löslich in Xylol, Alkohol und Pyridin. — Beim Erhitzen des in Glycerin suspendierten Hydrazons auf 170° entsteht unter Stickstoffentwicklung eine bei 234—235° schmelzende Verbindung.

**Acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen der alkoh. Lösungen von 4-Nitro-phenylhydrazin und Acetophenon (Bd. VII, S. 271) (HYDE, *B.* 32, 1814). — Orangerote Nadeln. F: 184—185°. — Löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und Aceton. Die Lösung in warmer Natronlauge ist schwach rosa, nach Zusatz von Alkohol tief rot gefärbt.

**p-Toluylaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) und 4-Nitro-phenylhydrazin (HANZLIK, BIANCHI, *B.* 32, 1286). — Dunkeldrote Nadelchen mit grüner Fluorescenz. F: 196° (*H., B.*), 198° (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 22, 439).

**3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], 3-Nitro-p-toluylaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-p-toluylaldehyd (Bd. VII, S. 299) und 4-Nitro-phenylhydrazin (HANZLIK, BIANCHI, *B.* 32, 1289). — Braunrotes krystallinisches Pulver. F: 223—224°.

**[α-Nitro-4-methyl-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  s. S. 479.

**Methylbenzylketon-[4-nitro-phenylhydrazon], Phenylacetone-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Methylbenzylketon (Bd. VII, S. 303) und 4-Nitro-phenylhydrazin (DAKIN, *C.* 1908 II, 1885). — F: 145° bis 145,5°.

**2,5-Dimethyl-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2,5-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 311) und 4-Nitro-phenylhydrazin (SAVARIAU, *C. r.* 146, 298). — Rote Krystalle. F: 182°.

**2-Azido-3,5-dimethyl-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{14}O_2N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(N_3)(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2-Azido-3,5-dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 313) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoholisch-wäßriger Lösung (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 1319). — Bräunlich-orange gefärbte Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 153,5 und 156,5° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin, löslich in Benzol und Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton.

**Cinnamal-4-nitro-phenylhydrazin, Zimtaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erhitzen der alkoh. Lösungen äquimolekularer Mengen von 4-Nitro-phenylhydrazin und Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) (HYDE, *B.* 32, 1814). — Orangerote Krystalle. F: 195° (*H.*). Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroläther (*H.*). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (AUWERS, VOSS, *B.* 42, 4419).

**Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . *B.* Durch Erhitzen der alkoh. Lösungen äquimolekularer Mengen von Benzophenon (Bd. VII, S. 410) und 4-Nitro-phenylhydrazin (HYDE, *B.* 32, 1814). Neben zahlreichen anderen Verbindungen, bei der Einw. alkal. Diazobenzollösung auf Nitromethan (Bd. I, S. 74), gelöst in Alkalilauge (BAMBERGER, SCHMIDT, LEVINSTEIN, *B.* 33, 2055; vgl. BUSCH, KUNDE).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 297.



**B. 49** [1916], 320, 326; *BU.*, SCHÄFFNER, **B. 56** [1923], 1612). Durch Einw. von Diphenyl-nitro-methan (Bd. V, S. 594), gelöst in Natronlauge, auf Benzoldiazoniumacetat und Aufkochen des hierbei entstandenen öligen Reaktionsproduktes mit Alkohol (BAM., SCHM., L.; vgl. *BU.*, SCHÄ.). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 154–155° (H.). Löslich in Essigsäure, Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in heißem Wasser und wäbr. Natronlauge (H.). Löslich in alkoh. Natronlauge mit tief himbeerroter Farbe (H.).

**Glyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{12}O_4N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH : CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus Glykolaldehyd (Bd. I, S. 817) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure (WOHL, NEUBERG, **B. 33**, 3107). — Weinrote Nadelchen (aus Pyridin + Toluol), scharlachrote Nadeln (aus Benzonitril). Erweicht bei ca. 291° und schmilzt bei 311° unter Gasentwicklung. Ziemlich löslich in warmem Nitrobenzol, sonst sehr wenig löslich. Gibt mit alkoh. Alkali eine tiefblaue Lösung.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-propan, Methylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{14}O_4N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH : C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem dl- $\alpha$ -Amino-propionaldehyd (Bd. IV, S. 312) und essigsauerm 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (NEUBERG, KANSKY, **B. 41**, 962; *Bio. Z.* **20**, 456). — Scharlachrotes Krystallpulver (aus heißem Pyridin + Toluol). Verfärbt sich bei 255° und schmilzt gegen 277° unter Zersetzung<sup>1)</sup>. Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln.

**Diacetyl-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diacetyl (Bd. I, S. 769) und 4-Nitro-phenylhydrazin in schwach salzsaurer Lösung (BAMBERGER, DJERDJIAN, **B. 33**, 541 Anm.). — Orangegelbe, schwach blau schimmernde Nadelchen. F: 229,5–230,5°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. Die alkoh. Lösung ist in der Hitze orangerot, bei gewöhnlicher Temperatur weingelb gefärbt; auf Zusatz von Alkalien wird sie tief violettstichig rot.

**4-Nitro-phenylhydrazon des trimolekularen Diacetyls**  $C_{18}H_{23}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{12}H_{18}O_5$ , Bd. I, S. 771.

**$\alpha,\delta$ -Bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-pentan, Lävulinaldehyd-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{17}H_{18}O_4N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Lävulinaldehyd (Bd. I, S. 774) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure (HARRIES, BOEGEMANN, **B. 42**, 442). — Braune Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 106°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwer in Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther.

**Adipinaldehyd-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{18}H_{20}O_4N_6 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$ . *B.* Aus Adipinaldehyd (Bd. I, S. 787) und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (WOHL, SCHWEITZER, **B. 39**, 895). — Ziegelrote Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 169–170° (korrt.).

**Acetylaceton-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{18}H_{20}O_4N_6 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2]_2$ . *B.* Aus Acetylaceton (Bd. I, S. 788) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in wäbr. Lösung (AUWERS, HESSENLAND, **B. 41**, 1826). Bei der Einw. von 4-Nitro-phenylhydrazin auf 2,5-Dimethyl-pyrrol (Syst. No. 3048) (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** I, 485; vgl. *R. A. L.* [5] **16** II, 793). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 210° (AN., M.), 210–212° (AU., H.). Löst sich in heißem Essigester mit tiefgelber Farbe (AU., H.).

**$\delta,\varepsilon$ -Bis-[4-nitro-phenylhydrazono]- $\beta$ -methyl-pentan, Isobutylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{18}H_{20}O_4N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Man reduziert [l-Leucin]-äthylester-hydrochlorid (Bd. IV, S. 441) mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung und behandelt das Reaktionsprodukt mit 4-Nitro-phenylhydrazin und Natriumacetat in alkoh. Essigsäure (NEUBERG, KANSKY, *Bio. Z.* **20**, 459). — F: 256–257° (Zers.)<sup>2)</sup>. Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln.

**$\alpha,\eta$ -Diacetyl-heptan-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{23}H_{30}O_4N_6 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus  $\alpha,\eta$ -Diacetyl-heptan (Bd. I, S. 800) und 4-Nitro-phenylhydrazin (v. BRAUN, *B.* **40**, 3946). — Rote Krystalle (aus Essigester + Ligroin). Erweicht bei 85°, ist bei 88° geschmolzen.

**p-Chinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 4-Nitro-4-ox-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Syst. No. 2112.

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] finden sich für den Schmelzpunkt dieser Verbindung die Angaben: 302–304° (Zers.) (DAKIN, DUDLEY, *C.* **1913** II, 794), 291° (293°) (LEVERNE, WALTI, *C.* **1926** II, 1126), 299–300° (CAMERON, *C.* **1927** II, 1245), 300–302° (DAKIN, WEST, *C.* **1928** II, 1668).

<sup>2)</sup> DAKIN, DUDLEY, *C.* **1914** II, 578 finden für diese Verbindung den Schmelzpunkt 288° bis 290° (Zers.).

**p-Chinon-imid-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{10}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NH$ . Vgl. hierzu 4'-Nitro-4-amino-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2172.

**p-Chinon-oximbenzoat-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu 4'-Nitro-4-[O-benzoyl-hydroxylamino]-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , Syst. No. 2188.

**Methyl-chinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Nitro-oxy-methyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Toluchinon - imid - [4 - nitro - phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : NH$ . Vgl. hierzu 4'-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol und 4'-Nitro-4-amino-2-methyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2173.

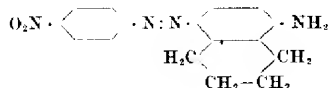
**Dimethyl-chinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{10}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Nitro-oxy-dimethyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ , Syst. No. 2114.

**Dimethyl-chinon-imid-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{14}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : NH$ . Vgl. hierzu 4'-Nitro-4-amino-3.5-dimethyl-azobenzol und 4'-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-azobenzol(?)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2174.

**3.4.6-Trimethyl-o-chinon-[4-nitro-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{15}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H(CH_3)_3 : O$ . Vgl. hierzu 4'-Nitro-6-oxy-2.3.5-trimethyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot OH$ , Syst. No. 2115.

**Phenacal-4-nitro-phenylhydrazin,  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazon]- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ thän, Phenylglyoxal- $\omega$ -[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumacetat-(1) und dem Kaliumsalz der Benzoylessigsäure (Bd. X, S. 672) (BAMBERGER, SCHMIDT, *B.* **34**, 2006, 2017). — Gelbe, violett schimmernde Blättchen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 199—200°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe.

**5.6.7.8-Tetrahydro - naphthochinon - (1.4) - imid - [4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{16}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_{10} : NH$ . Vgl. hierzu [4-Nitro-benzol]- $\langle 1 \text{ azo } 4 \rangle$ -[5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)] (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2177.



**Naphthochinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu die Artikel [4-Nitro-benzol]-azo-naphthol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2119, 2120.

**Naphthochinon-imid-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{12}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : NH$ . Vgl. hierzu die Artikel [4-Nitro-benzol]-azo-naphthylamin  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2180, 2181.

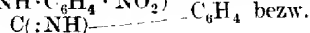
**Benzil-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot (CO \cdot C_6H_5)$ . *B.* Aus Benzil (Bd. VII, S. 747) und 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BLTZ, WEISS, *B.* **35**, 3521). — Dunkelorangefarbene Prismen (aus Eisessig). F: 192—193°. Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist tief rotviolett gefärbt.

**Benzil-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{26}H_{20}O_4N_6 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot ]_2$ . *B.* Aus Benzil (Bd. VII, S. 747) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig (HYDE, *B.* **32**, 1815; BLTZ, WEISS, *B.* **35**, 3521). Aus Benzil-mono-[4-nitro-phenylhydrazon] und 4-Nitro-phenylhydrazin beim Kochen in Eisessig (*B.*, *W.*). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus Pyridin + Äther). F: 290° (H.). Sehr leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol, schwer in den übrigen organischen Mitteln (H.).

**Anthrachinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon] bzw. [4-Nitro-benzol]- $\langle 1 \text{ azo } 10 \rangle$ -anthranol-(9)**  $C_{20}H_{13}O_3N_3 = C_6H_4 \cdot \langle C(N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \rangle \cdot C_6H_4$  bzw.

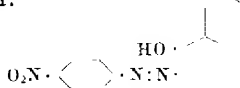
$C_6H_4 \cdot \left\{ \begin{array}{c} C(N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \\ C(OH) \end{array} \right\} \cdot C_6H_4$ . *B.* Aus Anthranol (Bd. VII, S. 473) in wäßrig-alkoholischer Kalilauge durch 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (KAUFLE, SUCHANNEK, *B.* **40**, 524). — Orangefarbene bis zinnoberrote Krystalle (aus viel Toluol + wenig Ligroin). F: 238—240°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Ligroin, löslich in Toluol und Anisol, leicht löslich in Pyridin. Die Lösung des Kaliumsalzes ist blau mit blaugrünem Dichroismus. — Wird durch Salzsäure in Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) und 4-Nitro-phenylhydrazin gespalten.

**Anthrachinon-imid-[4-nitro-phenylhydrazon] bzw. [4-Nitro-benzol]- $\langle 1 \text{ azo } 10 \rangle$ -anthramin-(9)**  $C_{20}H_{14}O_2N_4 = C_6H_4 \cdot \langle C(N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \rangle \cdot C_6H_4$  bzw.

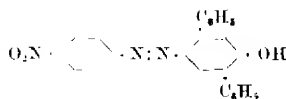


$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} C(N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \\ C(NH_2) \end{array} \right\} C_6H_4$ . *B.* Aus Mesoanthramin (Bd. VII, S. 474) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Alkohol (K., S., *B.* 40, 527). — Gelbbraune Blättchen (aus Anisol) vom Schmelzpunkt 238°, hellbraune Krystalle (aus Toluol) vom Schmelzpunkt 239—240°. Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Toluol mit olivgrüner Farbe, leicht löslich in Pyridin mit grüner Farbe. Spaltet mit Säuren Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) ab. — Hydrochlorid. Rotes Krystallpulver.

**Phenanthrenchinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{14}H_8 : O$ . Vgl. hierzu [4-Nitro-benzol]-<1 azo 10>-phenanthrol-(9) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2121.



**2.5-Diphenyl-p-ehinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{24}H_{17}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(C_6H_5)_2 : O$ . Vgl. hierzu [4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[2.5-diphenyl-phenol] (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2121.



**$\beta,\delta$ -Dioxo- $\gamma$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-pentan ([4-Nitro-benzolazo]-acetyl-aceton)**  $C_{11}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Acetylaceton (Bd. I, S. 777) mit Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (Syst. No. 2193) in sodaalkalischer Lösung oder mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in salzsaurer Lösung (BÜLOW, SCHLOTTERBECK, *B.* 35, 2190). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 221—222°. Löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin.

**2-Formyl-p-ehinon-[4-nitro-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CHO) : O$ . Vgl. hierzu [4-Nitro-benzol]-<1 azo 5>-salicylaldehyd  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_3(CHO) \cdot OH$ , Syst. No. 2137.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-butan ([4-Nitro-benzolazo]-benzoyl-aceton)**  $C_{16}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzoyl-aceton (Bd. VII, S. 680) und Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (Syst. No. 2193) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Soda (BÜLOW, *B.* 32, 2641). — Bräunlichgelbe gezähnte Blätter (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 141—142°. Löslich in Aceton, Benzol, Toluol und heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin. Löslich in warmem verdünntem Alkali mit violetter Farbe. —  $KC_{16}H_{12}O_4N_3 + 2H_2O$ . Rotviolette Blättchen. Wird von viel Wasser oder Kohlensäure zerlegt.

**$\alpha$ (?) - Oxo -  $\gamma$ (?) - methylimino -  $\beta$  - [4-nitro-phenylhydrazono] -  $\alpha$ -phenyl - butan**  $C_{17}H_{16}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH_3(?)$ . *B.* Aus  $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-butan (s. o.) und Methylamin (Bd. IV, S. 32) in wäßrig-alkoholischer Lösung (*B.*, *B.* 32, 2643). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Auf Zusatz von Methylamin färbt sich die alkoh. Lösung blaurot.

**$\alpha$ (?) - Oxo -  $\gamma$ (?) - phenylimino -  $\beta$  - [4-nitro-phenylhydrazono] -  $\alpha$ -phenyl - butan**  $C_{22}H_{18}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_3(?)$ . *B.* Aus  $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-butan (s. o.) durch 1-stdg. Kochen mit Anilin (*B.*, *B.* 32, 2643). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Löslich in verd. Ätzalkalien mit blauroter Farbe.

**$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -oximino- $\gamma$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-butan**  $C_{16}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitroso-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3482) beim Erwärmen von  $\alpha$ -Isonitroso- $\alpha$ -benzoyl-aceton (Bd. VII, S. 864) und 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 676). — Dunkelgelbe Säulen (aus Methylalkohol). F: 211° (Zers.). Löslich in der Wärme in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-butan**  $C_{16}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch Nitrieren von  $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-butan (s. o.) (BÜLOW, *B.* 32, 2644). — Gelbe Nadeln. F: 198° bis 199°. Leicht löslich in Benzol. Die Lösung in verd. Ätzalkalien ist orangerot.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan**  $C_{21}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Beim Behandeln des p-Nitro-benzoldiazoäthers der Enolform des Acetylbenzoylmethans  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2193) (DIMROTH, HARTMANN, *B.* 41, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* 50 [1917], 1534; D., Privatmitteilung) mit Natriumäthylat oder alkoh. Ammoniak (D., *B.* 40, 2409). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol); F: 173° (D., *B.* 40, 2409).

**1.3.4-Trioxo-2-[4-nitro-phenylhydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)** bezw. **[4-Nitro-benzol]-<1 azo 3>-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)]** bezw. **[4-Nitro-benzol]-<1 azo 3>-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)]**  $C_{16}H_9O_5N_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$  bezw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \end{matrix}$  bezw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OH)} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{CO} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$ . B. Aus 2-Oxy-naph-

thochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (KEHRMANN, GOLDENBERG, *B.* **30**, 2129). — Orangefelbe Nadelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 260—261°. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelbroter Farbe, die beim Erhitzen in intensives Blauviolett umschlägt.

**2.7-Dioxo-1.8-bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.7.8)**  $C_{22}H_{14}O_6N_6$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 1.8-Bis-[4-nitro-benzol-azo]-2.7-dioxy-naphthalin ( $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N$ )<sub>2</sub> $C_{10}H_4(OH)_2$ , Syst. No. 2129.



**$\alpha$ -Oxy-propionaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], Milchsäurealdehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_9H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Milchsäurealdehyd (Bd. I, S. 819) und 4-Nitro-phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung (LEONARDI, DE FRANCHIS, *G.* **33** I, 322). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 128—129°.

**Oxyacetone-[4-nitro-phenylhydrazon], Acetol-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_9H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Acetol (Bd. I, S. 821) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (PALAZZO, CALDARELLA, *R. A. L.* [5] **14** II, 155; *G.* **36** I, 594). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Xylol). F: 190—191°.

**Methoxyacetone-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Methoxyacetone (Bd. I, S. 822) und 4-Nitro-phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung (LEONARDI, DE FRANCHIS, *G.* **33** I, 322). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 110—111°.

**Äthoxyacetone-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Bei 1-stdg. Einw. von 1 g Äthoxyacetone (Bd. I, S. 822) auf 1,33 g 4-Nitro-phenylhydrazin, gelöst in 50%iger Essigsäure (L., DE F., *G.* **33** I, 317). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 101—102°.

**Acetoxyacetone-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Acetoxyacetone (Bd. II, S. 155) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (PALAZZO, CALDARELLA, *R. A. L.* [5] **14** II, 154; *G.* **36** I, 594). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 144°.

**$\alpha$ -Oxy-diisopropyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{19}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C[CH(CH_3)_2] \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxy-diisopropylketon (Bd. I, S. 839) und 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **20**, 177). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 127,5°.

**Salicylal-4-nitro-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Versetzen einer heißen Lösung von 5,5 g 4-Nitro-phenylhydrazin in 60 g Alkohol mit 4,5 g Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (BILTZ, SIEDEN, *A.* **324**, 322). Beim Kochen von 4-Salicylalaminodiphenylamin (Bd. XIII, S. 92) mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol, neben 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1522). — Rotbraune Prismen mit bläulichem Oberflächenreflex (aus Alkohol). F: 227° (Bl., Sr.), 225° (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **22**, 439), 223° (BA., BÜ., SA.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser (Bl., Sr.). In Alkalien mit tieferer Farbe löslich (BA., BÜ., SA.). — Liefert bei der Oxydation durch Luftsauerstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung Salicylaldehyd, Salicylsäure und harzige Produkte (Bl., Sr.).

**2-Acetoxy-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], Acetylsalicylaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Salicylaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] (s. o.) und überschüssigem Acetylchlorid in Pyridin bei 0° (AUWERS, *A.* **365**, 334). — Rote Nadeln (aus Alkohol und Eisessig); gelbe Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Benzol (aus Benzol + Ligroin). F: 185—186°. Die gelben Nadeln färben sich beim Liegen an der Luft oder beim Erwärmen rot. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, heißem Äther, Benzol, Alkohol, schwer in heißem Ligroin und Petroläther.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], Benzoylsalicylaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus

2-Benzoyloxy-benzaldehyd (Bd. IX, S. 151) und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung (Av., A. 365, 315, 335). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 207—208°. Ziemlich leicht löslich außer in Petroläther.

**3-Nitro-anisaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{12}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Nitro-anisaldehyd (Bd. VIII, S. 83) und 4-Nitro-phenylhydrazin in siedender alkoholischer Lösung (CruSA, R. A. L. [5] 15 II, 726; G. 37 I, 469). — Rote Krystalle (aus Alkohol + Aceton). Färbt sich im Exsiccator gelb, nimmt aber an der Luft alsbald wieder die ursprüngliche rote Farbe an. F: 244°.

**[ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_{14}H_{12}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ , s. S. 480.

**4-Oxy-phenylacetaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus essigsäurem 4-Nitro-phenylhydrazin und 4-Oxy-phenylacetaldehyd (Bd. VIII, S. 95) in Wasser (LANGHELD, B. 42, 2372). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol Krystallalkohol. F: 158°. Zersetzt sich beim Stehen.

**4-Nitro-phenylhydrazon des Cholestanonols**  $C_{33}H_{51}O_3N_3$ , s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729 c.

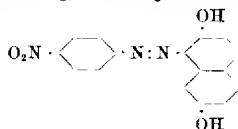
**Oxy-chinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Nitro-dioxy-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], Vanillin-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig (BILTZ, SIEDEN, A. 324, 323). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 227°. Reichlich löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Liefert beim Oxydieren mit Luftsauerstoff in wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung Vanillil-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] (S. 477).

**3.5-Dimethoxy-acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{17}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 3.5-Dimethoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 274) und 4-Nitro-phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung (BÜLOW, REISS, B. 36, 2302). — Hell-orangerote Nadelchen (aus Eisessig). F: 156°. Ziemlich leicht löslich in organischen Mitteln.

**6-Methoxy-4-propenyl-o-chinon-[4-nitro-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 4'-Nitro-6-oxy-5-methoxy-3-propenyl-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-[4-nitro-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{16}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(OH) : O$ . Vgl. hierzu [4-Nitro-benzol]-<1 azo 1>. [2.7-dioxy-naphthalin] (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2129.



**3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Mischen der heißen essigsäuren Lösungen von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 391) und 4-Nitro-phenylhydrazin (MAUTHNER, B. 41, 924). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und warmem Eisessig, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

**$\alpha$ , $\gamma$ -Dioxy- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]-butan ( $\alpha$ -[4-Nitro-benzolazo]- $\alpha$ -[2-methoxy-benzoyl]-aceton)**  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des 2-Methoxy-benzoylacetons (Bd. VIII, S. 291) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) (SACHS, HEROLD, B. 40, 2719). — Rotgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

**[l-Arabinose]-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus l-Arabinose (Bd. I, S. 860) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, R. 22, 438; RECLAIRE, B. 41, 3669). — Gelbes Krystallpulver. F: 181—182° (R.), 168° (v. E., B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (R.). Optisches Drehungsvermögen: v. E., B.

**[l-Xylose]-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus l-Xylose (Bd. I, S. 865) und 4-Nitro-phenylhydrazin (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, R. 22, 438). — F: 156°. Leicht löslich in Alkohol.

**[d-Lyxose]-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Lyxose (Bd. I, S. 868) und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung (v. E., B., R. 24, 36). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. Optisches Drehungsvermögen: v. E., B.

**Rhamnose - [4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Rhamnose (Bd. I, S. 870) und 4-Nitro-phenylhydrazin (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **22**, 438; RECLAIRE, *B.* **41**, 3670). — Rotgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). *F*: 185° (*R.*), 186° (*v. E.*, *B.*). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (*R.*). Optisches Drehungsvermögen: *v. E.*, *B.*

**Rhamnoson-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], [4-Nitro-phenyl]-rhamnosazon**  $C_{18}H_{20}O_7N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Rhamnose (Bd. I, S. 870) und 4 Mol.-Gew. 4-Nitro-phenylhydrazin in verdünnter salzsaurer Lösung (FEIST, *B.* **33**, 2099). — Zinnoberrote, getrocknet dunkelbraunrote Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 208° (Zers.). Löst sich in Natronlauge mit tiefblauer Farbe, die bei schwachem Erwärmen in Dunkelviolett übergeht.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\alpha$ -[2,4-dimethoxy-phenyl]-butan ( $\alpha$ -[4-Nitro-benzolazo]- $\alpha$ -[2,4-dimethoxy-benzoyl]-aceton)**  $C_{16}H_{17}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 2,4-Dimethoxy-benzoylacetone (Bd. VIII, S. 404) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in alkal. Lösung (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2725). — Gelbbraune Nadeln (aus siedendem Alkohol). *F*: 161°. Leicht löslich außer in Ligroin und Petroläther.

**[d-Glykose]-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Existiert in zwei Formen.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus gleichen Mengen d-Glykose (Bd. I, S. 879) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **22**, 436; RECLAIRE, *B.* **41**, 3666). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F*: 195° (*v. E.*, *B.*), 196° (*R.*). Optisches Drehungsvermögen: *v. E.*, *B.* — Liefert mit 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung dasselbe Osazon vom Schmelzpunkt 257° (*s. u.*) wie die niedrigerschmelzende Form (*v. E.*, *B.*).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus gleichen Mengen d-Glykose und 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (*v. E.*, *B.*, *R.* **22**, 436; *R.*, *B.* **41**, 3666). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F*: 185° (*v. E.*, *B.*), 187—188° (*R.*). Schwer löslich in Alkohol (*v. E.*, *B.*). Optisches Drehungsvermögen: *v. E.*, *B.* — Liefert beim Erhitzen mit 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung dasselbe Osazon vom Schmelzpunkt 257° (*s. u.*) wie die höherschmelzende Form (*v. E.*, *B.*).

**[d-Mannose]-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus gleichen Mengen d-Mannose (Bd. I, S. 905) und 4-Nitro-phenylhydrazin in heißem Methylalkohol (*v. E.*, *B.*, *R.* **22**, 437; *R.*, *B.* **41**, 3667) oder in Eisessig (*R.*). — Gelbe Krystalle (aus Wasser oder Methylalkohol). *F*: 190° (*v. E.*, *B.*), 194° bis 195° (*R.*). 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,012 g (*v. E.*, *B.*).

**[d-Galaktose]-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Galaktose (Bd. I, S. 909) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (*v. E.*, *B.*, *R.* **22**, 438; *R.*, *B.* **41**, 3668). — Citronengelbe Krystallmasse. *F*: 194° (*R.*), 192° (*v. E.*, *B.*). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (*R.*). Optisches Drehungsvermögen: *v. E.*, *B.*

**[d-Fructose]-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Fructose (Bd. I, S. 918) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Methylalkohol auf dem Wasserbade (*v. E.*, *B.*, *R.* **22**, 438). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F*: 176°. Optisches Drehungsvermögen: *v. E.*, *B.*

**[d-Glykoson]-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], [4-Nitro-phenyl]-d-glykosazon**  $C_{18}H_{20}O_8N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Erwärmen der d-Glykose (Bd. I, S. 879) mit 4-Nitro-phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung (HYDE, *B.* **32**, 1816). — Rotes Pulver (aus Pyridin + Äther). *F*: 257° (Zers.). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln. WäBrig-alkoholische Natronlauge löst mit tief indigoblauer Farbe.

**4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-benzil-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], Vanillil-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{28}H_{24}O_8N_6 = [(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)]_2$ . *B.* Aus Vanillin-[4-nitro-phenylhydrazon] (S. 476) durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs in wäBrig-alkoholisch-alkalischer Lösung (BLTZ, SIEDEN, *A.* **324**, 323). — Gelbrote Nadelchen (aus Nitrobenzol). *F*: 247°. Unlöslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Ligroin und Wasser, reichlich löslich in siedendem Nitrobenzol.

**N'-Formyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Formyl-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_7H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen gleicher Mengen Ameisensäure und 4-Nitro-phenylhydrazin auf dem Wasserbade (HYDE, *B.* **32**, 1810). — Strohgelbe Nadeln. *F*: 182°. Leicht löslich in den organischen Mitteln. Löslich in Natronlauge mit intensiv roter Farbe.

**Benzil-bis-[acetyl-(4-nitro-phenyl)-hydrazon]**  $C_{30}H_{24}O_6N_6 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_5)]_2$ . *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 1 g Benzil-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] (S. 473) mit 10 g Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 140—145° (BILTZ, WEISS, *B.* 35, 3522). — Zugespitzte Nadelchen (aus Alkohol); Nadelchen oder Blättchen (aus Benzol). *F*: 244°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, kaum löslich in Äther.

**$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[acetyl-(4-nitro-phenyl)-hydrazono]- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan**  $C_{23}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus dem p-Nitro-benzoldiazoäther der Enolform des Acetyl-dibenzoylmethans  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2193) (DIMROTH, HARTMANN, *B.* 41, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* 50 [1917], 1534; D., Privatmitteilung) durch Kochen mit Alkohol (D., *B.* 40, 2410) oder besser durch Erhitzen der trocknen Substanz im Toluolbade (D., H., *B.* 40, 4464). — Farblose Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmilzt bei 201° unter Gelbfärbung; fast unlöslich in Äther; gibt mit alkoh. Natriumäthylatlösung eine blutrote Färbung (D., *B.* 40, 2410).

**Acetylsalicylaldehyd-[acetyl-(4-nitro-phenyl)-hydrazon]**  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 4-stdg. Kochen des Acetylsalicylaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazons] (S. 475) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (AUWERS, *A.* 365, 335). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). *F*: 164,5°. Ziemlich schwer löslich in den organischen Mitteln.

**3,3'-Dimethoxy-4,4'-diacetoxy-benzil-[4-nitro-phenylhydrazon] - [acetyl-(4-nitro-phenyl)-hydrazon]**  $C_{34}H_{30}O_{11}N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3] \cdot C[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3] : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Vanillin-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] (S. 477) mit Essigsäureanhydrid (BILTZ, SIEDEN, *A.* 324, 324). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). *F*: 230°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, sehr wenig in Ligroin und Wasser.

**N'-Acetyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 1,5 g 4-Nitro-phenylhydrazin mit 1,2 g Eisessig auf dem Wasserbade (HYDE, *B.* 32, 1811). Beim Erwärmen des 4-Nitro-benzoldiazoacetats-(1)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2193) mit Thioessigsäure, neben anderen Produkten (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* 28, 256, 259). Man trägt  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$  (Syst. No. 4544) in

4-[4-Nitro-phenyl]-2-methyl-1,3,4-oxdiazolon-(5)  $OC \cdot O \cdot C \cdot CH_3$  kalte konzentrierte alkoholische Kalilauge ein und zersetzt die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle durch verd. Salzsäure (FREUND, HAASE, *B.* 26, 1316). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 205° (FREUND, HA.), 205,5—206° (HY.). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (FREUND, HA.), sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin (HY.). Löst sich in verd. Alkali mit tieferer Farbe (HY.). —  $NaC_8H_8O_3N_3$ . Rotes Pulver (HY.).

**N'-Trichloracetyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Trichloracetyl-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_8H_6O_3N_3Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-phenylhydrazin mit Trichloracetylchlorid in ätherischer Suspension (L. SPIEGEL, *P.* SPIEGEL, *B.* 40, 1738). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol) oder orangefarbene Tafeln (aus Benzol), die beide reichlich Lösungsmittel einschließen. Schmilzt, vom Lösungsmittel befreit, bei 164° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung wird von sehr verd. Alkalicarbonatlösung rot gefärbt.

**N'-Acetyl-N,N'-dimethyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl- $\alpha,\beta$ -dimethyl-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Acetyl-4-nitro-phenylhydrazin (s. o.), Methyljodid und methylalkoholischer Natrium-methylatlösung (HYDE, *B.* 32, 1812). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 160—161°. Löslich in Alkohol, Wasser und Benzol.

**N,N'-Diacetyl-N,N'-bis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin, 4,4'-Dinitro-N,N'-diacetylhydrazobenzol**  $C_{16}H_{14}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Durch Nitrieren von N,N'-Diacetylhydrazobenzol (S. 246) (FREUNDLER, BÉRANGER, *C. r.* 134, 1219). — Gelbliche Flitter (aus Aceton). *F*: 186—187°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak in 4,4'-Dinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) verwandelt.

**N,N'-Diacetyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin,  $\beta,\beta$ -Diacetyl-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-benzoldiazoacetat-(1)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2193) mit Thioessigsäure, neben anderen Produkten (FRIEDLÄNDER, *B.* 39, 1065; F., CHWALA, *M.* 28, 256). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Alkohol). *F*: 181,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, warmem Methylalkohol und Äthylalkohol, Chloroform und Eisessig, wenig in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin. Löslich in Alkalien mit dunkelroter Farbe. — Wird beim Kochen mit Zinn und Salzsäure zu p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) reduziert.

**N.N'.N'-Triacetyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin**,  $\alpha,\beta,\beta$ -Triacetyl-4-nitro-phenylhydrazin  $C_{12}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat auf  $170-180^\circ$  (HYDE, *B.* **32**, 1812). — Weiße Nadeln. *F.*:  $179-180^\circ$ . Löslich in Alkohol, heißem Wasser, Benzol und Eisessig. — Liefert beim Verseifen mit verd. Alkali  $\beta$ -Acetyl-4-nitro-phenylhydrazin (*S.* 478).

**N'-Benzoyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin**,  $\beta$ -Benzoyl-4-nitro-phenylhydrazin  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-phenylhydrazin mit Benzoesäureanhydrid (*Bd.* IX, *S.* 164) auf  $100^\circ$  (*H.*, *B.* **32**, 1811). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $193^\circ$ . Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser, Benzol und Toluol. In verd. Alkali mit tieferer Farbe löslich.

**[ $\alpha$ -Nitroso-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO) \cdot C_6H_5$ . Die von BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 351 so formulierte Verbindung ist auf Grund der Untersuchung von BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 317 als  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzal-4-nitro-phenylhydrazin  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  *S.* 487 eingeordnet.

**[ $\alpha$ -Nitro-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin**, „Phenylnitroformaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]“ ([4-Nitro-benzolazo]-phenylnitromethan)  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. nitroser Gase (aus Salpetersäure [*D.*: 1,3—1,35] und Arsenik) auf Benzalphenylhydrazin (*S.* 134) in Eisessig (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 2017). Aus dem Natriumsalz des Phenylnitromethans (*Bd.* V, *S.* 326) und 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat-(1) (*Syst.* No. 2193) in eisgekühlter Lösung (*Ba.*, *G.*, *B.* **34**, 2022). Aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzal-4-nitro-phenylhydrazin (*S.* 487) und Isoamylnitrit in Alkohol bei gelindem Erwärmen, neben anderen Produkten (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 355; vgl. BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 317). Durch Umlagerung der aus Benzoldiazoniumacetat und Phenyldinitromethankalium erhältlichen gelben Verbindung  $C_{13}H_{10}O_4N_4$  (s. bei Diazobenzol, *Syst.* No. 2193); die Umlagerung der gelben Verbindung  $C_{13}H_{10}O_4N_4$  geht vor sich beim Stehen oder beim Lösen in Alkohol, Äther oder Aceton, am besten in feuchtem Äther (PONZIO, *G.* **38** I, 518; **39** II, 537). — Rote Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $140,5^\circ$  (*Ba.*, *G.*, *B.* **34**, 2021); schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei  $138-147^\circ$  (Zers.) (*P.*, *G.* **38** I, 518; **39** II, 540). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther (*Ba.*, *G.*, *B.* **34**, 2021), schwer in Schwefelkohlenstoff und Petroläther (*P.*, *G.* **38** I, 518). Liefert beim Erhitzen mit Zinn und rauchender Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol Benzoesäure, Ammoniak und p-Phenyldiamin (*Bd.* XIII, *S.* 61) (*P.*, *G.* **39** II, 538). Gibt mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung oder auch mit alkoholischer Kalilauge 1,4-Bis-[4-nitro-phenyl]-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazin-dihydrid (*Syst.* No. 4026) (*Ba.*, *G.*, *B.* **34**, 532; *P.*, *G.* **39** II, 538).

**N $\alpha$ .N $\beta$ '-Bis-[4-nitro-phenyl]-N $\beta$ -benzal-benzhydrazidin**<sup>1)</sup> („Dinitrodehydrobenzalphenylhydrazon“)  $C_{26}H_{20}O_4N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzal-4-nitro-phenylhydrazin (*S.* 487) mit Alkohol (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 354; vgl. BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 317). Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzal-4-nitro-phenylhydrazin (*S.* 487) in Alkohol, neben anderen Verbindungen (*Ba.*, *P.*). — Goldgelbe Warzen (aus Pyridin). *F.*:  $238^\circ$ ; leicht löslich in Pyridin, ziemlich löslich in Xylol, schwer in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton (*Ba.*, *P.*). Die Acetonlösung färbt sich auf Zusatz von Alkalilauge violettrot (*Ba.*, *P.*).

**[ $\alpha$ -Nitro-4-methyl-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin**, „p-Tolylnitroformaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]“  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 540. — *B.* Durch Umlagerung der aus Benzoldiazoniumacetat und p-Tolyl-dinitromethankalium erhältlichen Verbindung  $C_{14}H_{12}O_4N_4$  (s. bei Diazobenzol, *Syst.* No. 2193) beim Lösen in feuchtem Äther (PONZIO, CHARRIER, *G.* **38** I, 529). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). Schmilzt je nach Art des Erhitzens bei  $130-135^\circ$  unter Zersetzung (*P.*, *Ch.*). Löslich in Aceton, ziemlich löslich in warmem, wenig in kaltem Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser (*P.*, *Ch.*).

**[4-Nitro-phenylhydrazono]-bromessigsäure-äthylester**, **Oxalsäure-äthylester-[bromid-(4-nitro-phenyl)-hydrazon]**  $C_{10}H_{10}O_4N_3Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Bromierung von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([4-Nitro-benzolazo]-acetessigester) (*S.* 482) in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* **87**, 1862). — Nadeln oder Körner (aus Alkohol). *F.*:  $197-198^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -hydrazidin vgl. *Bd.* IX, *S.* 328 Anm.



**4-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_{10}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 4-Nitro-phenylhydrazin und Methylsenföf (Bd. IV, S. 77) in alkoh. Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — F: 206° (M.). — Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit etwas Salzsäure in 4-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.) über (M.).

**4-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 4-Nitro-phenylhydrazin und Phenylsenföf (Bd. XII, S. 453) in alkoh. Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — F: 198—200° (M.). — Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit etwas Salzsäure in 4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid (s. u.) über (M.).

**1-[4-Nitro-phenyl]-semicarbazid**  $C_7H_8O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin und Kaliumcyanat in Wasser (HYDE, *B.* **32**, 1812). — Gelbe Nadelchen (aus Wasser). F: 211—212° (Zers.) (H.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Wasser und Aceton, schwer in Benzol (H.). Die Lösung in verd. Natronlauge ist orangerot (H.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1-[4-Amino-phenyl]-semicarbazid (S. 652) (BORSCHKE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3806).

**4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-semicarbazid**  $C_{13}H_{12}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Nitro-phenylhydrazin und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (BORSCHKE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3811). — Gelblichweiße Nadelchen (aus heißem Alkohol). F: 220°. — Gibt mit Zinn und Salzsäure 4-Phenyl-1-[4-amino-phenyl]-semicarbazid (S. 652).

**O-Dibenzylamino-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-isosemicarbazid**  $C_{27}H_{26}O_3N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C[O \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2] \cdot N \cdot C_6H_5$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C[O \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2] \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch 2-stdg. Kochen von O-Anilinoformyl-N,N-dibenzyl-hydroxylamin (S. 24) mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3237). — Gelbe Nadelchen (aus Äther). F: 209°.

**4-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_8H_{10}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Durch Kochen von 4-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) mit Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — F: 233° (M.).

**4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{12}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Durch Kochen von 4-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid (s. o.) mit Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — F: 220° (M.).

**Kohlensäure-oxim-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_7H_8O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu [4-Nitro-benzolazo]-formaldoxim  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot OH$ , Syst. No. 2092.

**Kohlensäure-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_3N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C : N)_2C$ . Vgl. hierzu N,N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-formazan  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , Syst. No. 2092.

**[ $\alpha$ -Nitro-4-methoxy-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin, „4-Methoxy-phenylnitro-formaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]“  $C_{14}H_{12}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 540. — *B.* Durch Umlagerung der aus Benzoldiazoniumacetat und dem Kaliumsalz des [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethans (Bd. VI, S. 415) erhältlichen Verbindung  $C_{14}H_{12}O_5N_4$  (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) in Chloroformlösung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **38** I, 531). — Rote Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt je nach Art des Erhitzens bei 141—148° unter Zersetzung (P., CH.). Ziemlich löslich in warmem, wenig in kaltem Chloroform und Benzol, sehr wenig in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther (P., CH.). — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure Anissäure (Bd. X, S. 154) (P., CH.).**

**Glyoxylsäure-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Malonsäure (Bd. II, S. 566) in wäßrig-alkoholischer Lösung (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 373). Durch Fällen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Glyoxylsäure (Bd. III, S. 594) mit einer Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin in 40%iger Essigsäure (DAKIN, *C.* **1908** I, 1259). — Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 200° (D.). — Gibt mit salpetriger Säure [4-Nitro-benzolazo]-formaldoxim (Syst. No. 2092) (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] **75**, 140). —  $2C_8H_7O_4N_3 + NH_3$ . Gelbrote Krystallmasse. Backt bei 190° zusammen und ist etwas oberhalb 250° unter Zersetzung geschmolzen (B., W.).

**Methylester**  $C_9H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Glyoxylsäure-methylester (Bd. III, S. 600) und 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Essigsäure (H. MEYER, *B.* **37**, 3592). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin oder Aceton). Verkohlt bei 170—180°, ohne zu schmelzen.

**4-Nitro-phenylhydrazon der Glyoxylcarbamidsäure**, [(4-Nitro-phenylhydrazon)-acetyl]-carbamidsäure  $C_9H_9O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von Alloxan-[4-nitro-phenylhydrazon] (Syst. No. 3627) mit der äquimolekularen Menge verdünnter Sodalösung (KÜHLING, *B.* **31**, 1976). — Hellgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol + Wasser). F: 193—194° (Zers.). Verharzt leicht. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform.

[4-Nitro-phenylhydrazon]-bromessigsäure-äthylester  $C_{10}H_{10}O_3N_3Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. S. 479.

**Brenztraubensäure - [4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_9H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen der wäßr. Lösung berechneter Mengen von salzsäurem 4-Nitro-phenylhydrazin und Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) auf dem Wasserbade (HYDE, *B.* **32**, 1815). Aus Lävulinsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] (s. u.), gelöst in heißer verdünnter Salzsäure, mit Brenztraubensäure (E. FISCHER, *ACH*, *A.* **253**, 64). — Schwefelgelbes Pulver (aus Alkohol). F: 219—220° (H.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, wenig in Benzol, Äther (E. FL., A.), Ligroin und Chloroform (H.).

**4-Nitro-phenylhydrazon des Brenztraubensäure- $[\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazids]**  $C_{15}H_{14}O_4N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Brenztraubensäure- $[\beta$ -nitroso- $\beta$ -phenyl-hydrazid] (S. 419) und 4-Nitro-phenylhydrazin in konzentrierter alkoholischer Lösung (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 546). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 147—148° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform.

**Acetessigsäure - l-menthylester - [4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{29}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Durch Erhitzen der berechneten Mengen Acetessigsäure-l-menthylester (Bd. VI, S. 40) und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1504). — Bräunlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 105—106°.  $[\alpha]_D^{20} = -42,5^{\circ}$  (0,3533 g in 25 cm Benzol). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

**Succinaldehydsäure-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Succinaldehydsäure (Bd. III, S. 667) und 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Salzsäure (HARRIES, ALEFELD, *B.* **42**, 165). — Goldgelbe Blättchen (aus heißem Wasser). F: 175° (ALEFELD, *B.* **42**, 1426).

**Lävulinsäure-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) und 4-Nitro-phenylhydrazin, gelöst in verd. Salzsäure (FEIST, *B.* **33**, 2099). Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-6-oxo-3-methyl-pyridazin-tetrahydrid (Syst. No. 3563) mit rauchender Salzsäure oder mit alkoh. Kali (E. FISCHER, *ACH*, *A.* **253**, 61). — Orange gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert gegen 190° und schmilzt unter Zersetzung etwas über 200° (E. FL., A.); schmilzt bei 174—175° (FEI.). Schwer löslich in heißem Wasser, in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol und Aceton (E. FL., A.). Die Lösung in Alkalien ist tief dunkelrot (E. FL., A.; FEI.).

**Äthylester**  $C_{13}H_{17}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung des 1-[4-Nitro-phenyl]-6-oxo-3-methyl-pyridazintetrahydrids (Syst. No. 3563) (E. FISCHER, *ACH*, *A.* **253**, 62). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 156—157°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

**Glutaraldehydsäure - [4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen der wäßr. Lösung der Glutaraldehydsäure (Bd. III, S. 678) mit salzsäurem 4-Nitro-phenylhydrazin (HARRIES, TANK, *B.* **41**, 1709). — Goldgelbe Prismen (aus heißem Wasser). F: 148,5°.

**$\alpha,\alpha$ -Dimethyl-lävulinsäure - [4-nitro-phenylhydrazon], Mesitonsäure-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{17}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Mesitonsäure (Bd. III, S. 702) und essigsäurem 4-Nitro-phenylhydrazin (LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1221). — Gelbe Platten (aus heißem Essigester oder Eisessig). Erweicht oberhalb 180° und schmilzt bei 190° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Petroläther und Benzol.

**$\beta$ -Methyl- $\delta$ -isobutyryl-n-valeriansäure-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{23}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen des Oxims der  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -isobutyryl-n-valeriansäure (Bd. III, S. 719) mit einer wäßr. Lösung von essigsäurem 4-Nitro-phenylhydrazin (CLARKE, LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **93**, 37). — Gelbes Krystallpulver. F: 130°.

**4-Nitro-phenylhydrazon des 1-Äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylesters**  $C_{17}H_{23}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_2H_5 \cdot O_2C \begin{array}{c} \diagup C < \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > C \diagdown \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \cdot CH_2$ . *B.* Durch Erwärmen von

1-Äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 613) mit 4-Nitro-phenylhydrazin auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **40**, 3945). — Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

**Phenylglyoxylsäurenitril-[4-nitro-phenylhydrazon]**, **Benzoylcyanid-[4-nitro-phenylhydrazon]** ([4-Nitro-benzolazo]-benzoylcyanid)  $C_{14}H_{10}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Neben wenig Phenylglyoxylsäurenitril-[2-nitro-phenylhydrazon] (S. 459) durch spontane Umlagerung des Reaktionsproduktes aus der Natriumverbindung des Phenyl-nitroacetonitrils (Bd. IX, S. 457) und Benzoldiazoniumacetat (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **39** II, 550). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 208—209°. Ziemlich löslich in warmem, wenig in kaltem Chloroform. Schwer löslich in warmem Benzol, sehr wenig in Alkohol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Etwas löslich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Benzoessäure, Blausäure und p-Phenyldiamin (Bd. XIII, S. 61).

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{22}H_{19}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 763) mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbade (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1363). — Gelbe Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 188—189°. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure** ([4-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure)  $C_{10}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt 3 g des Äthylesters dieser Säure (s. u.), gelöst in 50 ccm Alkohol, mit 30 ccm Wasser und 10 ccm 20%iger Natronlauge und zerlegt das nach 16-stdg. Stehen ausgeschiedene Dinatriumsalz durch Eisessig (BÜLOW, *B.* **31**, 3126). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 217° (Zers.) (B., *B.* **31**, 3126). Beim Versetzen einer heißen eisessigsäuren Lösung der Säure mit Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin [4-(4-Nitro-benzolazo)-1-phenyl-3-methyl-pyrazolin-(5), Syst. No. 3588] (B., *B.* **31**, 3128). Löst man aber das Dinatriumsalz der Säure in 50%igem Alkohol, leitet Kohlendioxyd ein, versetzt sodann mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin und erhitzt zum Sieden, so entsteht das Natriumsalz der  $\beta$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure (s. u.) (B., *B.* **32**, 209). —  $Na_2C_{10}H_7O_5N_3$ . Rotviolette Schuppen (B., *B.* **31**, 3126).

**$\beta$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure**  $C_{16}H_{15}O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Man leitet in eine Lösung des Dinatriumsalzes der  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure (s. o.) in 50%igem Alkohol Kohlendioxyd ein, erhitzt mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin zum Sieden und zerlegt das Natriumsalz mit Essigsäure (BÜLOW, *B.* **32**, 209). — Orangefarbenes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Ferrichlorid färbt die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure grünlich. Die rotviolette Lösung in 1%iger Natronlauge färbt sich beim Einleiten von Kohlendioxyd bräunlichgelb. — Geht beim Kochen mit Eisessig in 1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) über.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester** ([4-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester)  $C_{14}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) und Acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 632) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (KJELLIN, *B.* **30**, 1968). Aus Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (Syst. No. 2193) und Acetessigsäure-äthylester in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Soda (BÜLOW, *B.* **31**, 3123). In geringer Menge aus Acetondicarbonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 791) und Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Soda neben viel  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester ([4-Nitro-benzolazo]-acetondicarbonsäure-diäthylester, S. 484) (BÜLOW, HÖPFNER, *B.* **34**, 77, 78). Durch 3-tägiges Kochen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester mit Wasser am Rückflußkühler (B., *H.*, *B.* **34**, 79). Durch Eintragen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigsäure-äthylester) (S. 360) in gekühlte konzentrierte Salpetersäure (B., *B.* **32**, 208). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (K<sub>z</sub>), 123—124° (B., *B.* **32**, 208). — Löst sich äußerst leicht in höchst verdünnter, eiskalter Natronlauge mit orangegelber Farbe und wird daraus durch Kohlendioxyd gefällt (B., *B.* **31**, 3124). Wird beim Kochen oder bei 12-stdg. Stehen mit Natronlauge zu  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure (s. o.) verseift (B., *B.* **31**, 3124). Liefert bei langem Kochen mit 10%iger Salzsäure neben dieser Säure vorwiegend 1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (B., *B.* **31**, 3130). Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert (B., *B.* **31**, 3124). Gibt bei Einw. von Phenylhydrazin in siedender, alkoholisch-essigsaurer Lösung 1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (B., *B.* **31**, 3128). Analog entsteht durch Einw. von 4-Nitro-phenylhydrazin 1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (B., *H.*, *B.* **34**, 74).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-amid**  $C_{10}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man löst  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester (S. 482) in möglichst wenig siedendem Alkohol und versetzt mit konzentriertem wässrigem Ammoniak (BÜLOW, *B.* 31, 3127). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 225—226°.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-methylamid**  $C_{11}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1 Tl.  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester (S. 482), gelöst in der 20-fachen Menge siedendem Alkohol, und 3 Tln. 30%iger Methylaminlösung (*B.*, *B.* 31, 3127). Durch Übergießen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylhydrazono-buttersäure-methylamid (S. 363) mit konz. Salpetersäure (*B.*, *B.* 32, 207). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (*B.*, *B.* 31, 3127), 190° (*B.*, *B.* 32, 207). Löst sich in verd. Natronlauge mit orangefarbener Farbe (*B.*, *B.* 31, 3127). — Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert (*B.*, *B.* 31, 3128). Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (*B.*, *B.* 31, 3128).

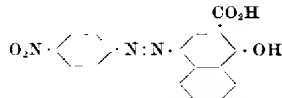
**p-Chinon-carbonsäure-(2)-[4-nitro-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure ([4-Nitro-benzolazo]-benzoylessigsäure)**  $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (Syst. No. 2193) auf Benzoylessigsäuremethylester (Bd. X, S. 673) und Verseifung des hierbei entstandenen Methylesters (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (WAHL, *C. r.* 147, 74; *Bl.* [4] 3, 950). — Gelbe Krystalle. F: 225—226° (Zers.).

**Methylester**  $C_{16}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Blättchen. F: 148—149° (*W.*, *C. r.* 147, 74; *Bl.* [4] 3, 950).

**Äthylester**  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des Benzoylessigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 674) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) in wäbr. Lösung (STIERLIN, *B.* 21, 2124) oder aus Benzoylessigsäure-äthylester und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (WAHL, *Bl.* [4] 1, 731). Aus Benzoylessigsäure-äthylester und Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (Syst. No. 2193) (*W.*, *Bl.* [4] 1, 731). Aus Benzoylgyoxylsäure-äthylester (Bd. X, S. 813) und der äquimolekularen Menge 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur, neben etwas 1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-phenyl-pyrazolin (Syst. No. 3592) (*W.*). Aus  $\alpha$ -Benzoyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 817) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in essigsaurer Lösung (BÜLOW, HALER, *B.* 35, 926). — Gelbe Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 114° (*St.*; *B.*, *H.*), 114—115° (*W.*). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (*St.*). Zeigt weder die BÜLOWsche noch die Eisenchlorid-Reaktion (*B.*, *H.*). Löslich in Natronlauge und heißer Sodalösung mit rotvioletter Farbe (*B.*, *H.*).

**Naphthochinon - (1,4) - carbonsäure - (2) - [4 - nitro - phenylhydrazon] - (4)**  $C_{17}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu [4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2143.



**Mesoxalsäure-dimethylester-[4-nitro-phenylhydrazon] ([4-Nitro-benzolazo]-malonsäure-dimethylester)**  $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf Malonsäure-dimethylester (Bd. II, S. 572) in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4177). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 162—163°. Löslich in siedendem Eisessig und Alkohol mit gelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, löslich in verd. Natronlauge mit rosenroter Farbe.

**4 - Nitro - phenylhydrazon des Mesoxalsäure - diamids**  $C_9H_9O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester-[4-nitro-phenylhydrazon] (s. o.) mit wäbr. Ammoniak (*B.*, *G.*, *B.* 37, 4177). — Gelbe Krystalle. Schmilzt oberhalb 285°. Gibt die BÜLOWsche Reaktion nicht.

**4 - Nitro - phenylhydrazon des Mesoxalsäure - bis - methylamids**  $C_{11}H_{13}O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester-[4-nitro-phenylhydrazon] (s. o.) und 33%iger Methylaminlösung (*B.*, *G.*, *B.* 37, 4177). — Gelbe Nadelchen. F: 243°.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-nitro-phenylhydrazon] ([4-Nitro-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit Isoamylnitrit, gibt Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) hinzu und gießt die Mischung in Wasser (UHLMANN, *J. pr.* [2] 51, 225), oder man gibt eine wäßr. Lösung von Kalium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (Syst. No. 2193) zur alkoh. Lösung von Cyanessigsäure-äthylester (LAX, *J. pr.* [2] 63, 23); man löst das Rohprodukt in verdünnt-alkoholischer Kalilauge (U.) oder wäßr. Natronlauge (L.) und gießt die Lösung in verd. Salzsäure (U.; L.). — Gelbe Nadelchen. *F*: 177° (L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Ligroin (U.). 100 g Benzol lösen bei 18° 0,16 g (U.).

Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man verfährt zunächst wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, fällt aber die alkal. Lösung des Rohproduktes nicht durch Eingießen in Salzsäure, sondern durch Sättigen mit Kohlensäure (U., *J. pr.* [2] 51, 226; L., *J. pr.* [2] 63, 24). Entsteht auch beim Erhitzen der  $\alpha$ -Form über den Schmelzpunkt (U.). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). *F*: 191–192° (L.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwerer in Äther und Ligroin (U.). 100 g Benzol lösen bei 18° 0,51 g (U.).

Salze. Kaliumsalz. Nadelchen (UHLMANN, *J. pr.* [2] 51, 227). —  $AgC_{11}H_9O_4N_4$ . Orangefarbener Niederschlag (U.).

$\alpha\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-nitro-phenylhydrazono]- $\epsilon$ -methyl- $\delta$ -hexylen- $\alpha$ -carbon-säure-äthylester ([4-Nitro-benzolazo]-mesityloxydioxalsäure-äthylester)  $C_{16}H_{17}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzol-isodiazohydrat-(1) und  $\alpha$ -Mesityloxydioxalsäure-äthylester (Bd. III, S. 764) in Alkohol unter 0° (DIMROTH, *B.* 40, 2408). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). *F*: 134°. Färbt sich am Licht dunkel.

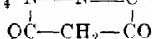
4-Nitro-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2,4)-diäthylesters  $C_{19}H_{23}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} \text{CH}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ \text{CH} \end{matrix} \text{CH} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1,25 g 1-Methyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2,4)-diäthylester (Bd. X, S. 852) und 0,75 g 4-Nitro-phenylhydrazin in 35 ccm Alkohol bei 5-tägigem Stehen (RABE, *A.* 360, 297). — Dunkelgelb. *F*: 165°.

Bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-bernsteinsäure, Dioxobernsteinsäure-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]  $C_{16}H_{12}O_8N_6 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)]_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-phenylhydrazin und Dioxysäure (Bd. III, S. 830) in verd. Salzsäure (GNEHM, BENDA, *A.* 299, 104). — Gelb. Etwas löslich in heißem Wasser und Alkohol, sonst wenig löslich. Die Lösung in Ätzalkalien ist blau. — Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure, verd. Soda-lösung, 95%igem Alkohol oder mit Eisessig in 1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3697) über. Beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid entsteht Bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2503).

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester ([4-Nitro-benzolazo]-acetondicarbonsäure-diäthylester)  $C_{15}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester (Bd. III, S. 791) und Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (Syst. No. 2193) in Gegenwart von Soda oder in schwach ätzalkalischer Lösung sowie mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, neben anderen Produkten (BÜLOW, HÖFTNER, *B.* 34, 77). — Gezähnte gelbe Krystalle (aus 80%igem Alkohol). *F*: 110°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Benzol. In Alkalien mit kirschroter Farbe löslich. — Liefert durch anhaltendes Kochen mit Wasser  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester (S. 482). Durch längeres Kochen mit 10%iger Salzsäure entsteht 1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) und wenig  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure (S. 482). Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge bildet sich eine Verbindung  $C_{11}H_7O_6N_3$  (s. u.). Mit Ammoniak entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung  $C_{11}H_5O_5N_4$  (S. 485).

Verbindung  $C_{11}H_7O_6N_3$ . *B.* Durch Zufügen von 40 ccm einer 10%igen Kalilauge zu einer Lösung von 10 g  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester (s. o.) in 100 ccm Alkohol und Zerlegen des innerhalb 24 Stunden auskrystallisierten Kaliumsalzes mit Salzsäure (B., H., *B.* 34, 81). — Farblose Nadeln (aus Wasser). *F*: 251°. Löslich in Alkohol. Eisessig und heißem Wasser, kaum löslich in Äther und Benzol. Die stark sauer reagierende wäßrige Lösung wird von Ferrichlorid rötlichbraun gefärbt. Erweist sich beim Titrieren als zweibasisch. — Beim Kochen mit Baryhydrat entsteht ein hellgelbes Bariumsalz. —  $NH_4C_{11}H_6O_6N_3$ . Weiße Krystalle. *F*: 275°. Leicht löslich in

<sup>1)</sup> Vielleicht 1-[4-Nitro-phenyl]-4,6-dioxo-pyridazintetrahydrid-carbonsäure-(3)  
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N \text{---} C \cdot CO_2H$



. Redaktion dieses Handbuchs.

Wasser. —  $\text{AgC}_{11}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_3$ . Weiße Nadelchen. Schwer löslich in siedendem Wasser; schwärzt sich leicht. — Phenylhydrazinsalz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_3$ . Weiße Nadeln. F: 210°.

Äthylester der Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$  (S. 484),  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$ . B. Durch 12-stdg. Stehen der Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$  (S. 484) mit alkoh. Salzsäure (B., H., B. 34, 83). Entsteht auch aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester (S. 484) durch Einw. von Essigsäureanhydrid (B., H., B. 34, 75). — Weiße Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in heißem Wasser, langsam löslich in Soda und verd. Ätzelauge.

Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$  (vielleicht  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$  bzw.  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ ). B. Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester (S. 484), neben anderen Produkten (B., H., B. 34, 90). — Orange gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). Schwer löslich in Benzol und Chloroform.

Phenylhydrazon der Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$  (s. o.),  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_6$ . B. Beim Erhitzen der Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$  (s. o.) mit Phenylhydrazin in Eisessig (B., H., B. 34, 90). — Braune krystallinische Masse (aus Eisessig). F: 175°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Die Lösung in Natronlauge ist orange gelb.

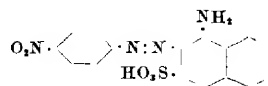
$\beta$ -Oximino- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Zufügen einer 20%igen Lösung von 0,6 g Hydroxylaminhydrochlorid zu einer 60° warmen Lösung von 3 g  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester (S. 484) in 50 ccm Alkohol (BÜLOW, HÖFFNER, B. 34, 89). — Gelbe Nadeln. F: 160°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Geht in siedendem Eisessig leicht in das Isoxazolderivat  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} - \text{O} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4330) über.

$\beta$ -Phenylhydrazono- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_5 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch 48-stdg. Einw. von Phenylhydrazin auf  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester (S. 484) in alkoh. Lösung in der Kälte (BÜLOW, HÖFFNER, B. 34, 84). — Rote Krystalle. F: 160°. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist bläulichrot.

$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraoxy- $\varepsilon$ -[4-nitro-phenylhydrazono]-n-capronsäure, [d-Glykuronsäure]-[4-nitro-phenylhydrazon]  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}(\text{OH})_4] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Glykuronsäure (Bd. III, S. 884) und 4-Nitro-phenylhydrazin in wäßr. Lösung (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, R. 24, 35). — Gelbe Blätter (aus Wasser). F: 225°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. Optisches Drehungsvermögen: v. E., B.

o-Chinon-sulfonsäure-(4)-benzolsulfimid-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon]-(2)  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Vgl. hierzu 4-Nitro-6-benzolsulfamino-azobenzol-sulfonsäure-(3)  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Syst. No. 2187.

Napthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(3)-imid-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon]-(2)  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4\text{S} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{NH}$ . Vgl. hierzu [4-Nitro-benzol]-<1 azo 2>-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2187.



2-Amino-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus 2-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 21) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoholisch-wässriger Lösung (DEMUTH, Dissertation [Zürich 1899], S. 39). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 218° (DE.). Leicht löslich in Aceton und siedendem Xylol, schwer in kaltem Benzol und Alkohol (DE.). Die Lösung in Alkohol ist tief orangerot, die in Xylol hell citronengelb (BAMBERGER, DJERDJIAN, B. 33, 541).

2-Methylamino-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 2-Methylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 25) und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung unter Zusatz von wenig verd. Essigsäure (BAMBERGER, B. 37, 984). — Bordeauxrote Nadeln. F: 245—246° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Toluol. In warmer Natronlauge mit violetter Farbe löslich. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln.

2-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus 2-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 25) und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung unter Zusatz von etwas Eisessig (B., B. 37, 977). —

Ponceaurote Prismen (aus Alkohol). F: 190,5—191°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol. — Hydrochlorid. Orangefarbene Nadeln.

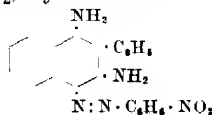
**3,6-Dichlor-2-amino-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_2N_4Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 3,6-Dichlor-2-amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 27) und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung unter Zusatz einiger Tropfen verd. Salzsäure (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 1322 Anm. 3). — Bräunlichrote Nadeln (aus Pyridin + Xylol). Schmilzt bei 295° unter Zersetzung nach vorherigem Sintern. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Pyridin.

**2-Amino-3,5-dimethyl-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{16}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Amino-3,5-dimethyl-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 65) und 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Salzsäure (B., D., *B.* 34, 1321 Anm. 2). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224°.

**4-Amino-o-chinon-[4-nitro-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{12}H_{10}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(NH_2) : O$ . Vgl. hierzu 4'-Nitro-2-oxy-5-amino-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot OH$ , Syst. No. 2185.

**Dichlor-amino-chinon-imid-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_8O_2N_5Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6HCl_2(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 3,5-Dichlor-4'-nitro-2,6-diamino-azobenzol und 3,6-Dichlor-4'-nitro-2,4-diamino-azobenzol  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6HCl_2(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**Amino-phenyl-naphthoehinon-imid-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{22}H_{17}O_2N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_4(C_6H_5)(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu [4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[2-phenyl-naphthylendiamin-(1,3)] (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2183.



**ω-[Benzolsulfonyl-methylamino]-3,4-dibenzolsulfonyloxy-acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon]**, **Tribenzolsulfonyl-adrenalon-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{33}H_{28}O_{10}N_4S_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_5(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von Tribenzolsulfonyl-adrenalon (Bd. XIV, S. 256) mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 8, 111). — Krystalle. F: 174—175°.

**[d-Glykosamin]-[4-nitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{18}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(NH_2) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Entsteht als Hydrochlorid bzw. Hydrobromid aus salzsaurem bzw. bromwasserstoffsäurem d-Glykosamin (Bd. IV, S. 328) und 4-Nitro-phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung (NEUBERG, WOLFF, *B.* 34, 3842). —  $C_{12}H_{18}O_6N_4$  + HCl. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich bei 202° dunkel, schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Pyridin, sonst unlöslich.  $[a]_D^{20} : -75^\circ$  (in Wasser; c = 2). —  $C_{12}H_{18}O_6N_4 + HBr$ . Zersetzt sich von 190° an. Etwas leichter löslich als das Hydrochlorid.

**N,N'-Disulfdihydril-4-nitro-phenylhydrazin**  $C_6H_7O_2N_3S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(SH) \cdot NH \cdot SH$  s. das Additionsprodukt von 4-Nitro-benzol-diazosulphydrat-(1) mit Schwefelwasserstoff  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SH + H_2S$ , Syst. No. 2193.

**4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-phenylhydrazid]**  $C_{12}H_{10}O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Einleiten nitroser Gase in eine Lösung von 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 714) in mit Schwefeldioxyd gesättigtem Alkohol (LAMPRICHT, *B.* 20, 1240). Aus 4-Nitro-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 72) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Kaliumcarbonat (EKBOM, *B.* 35, 658). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 171—172° (Zers.) (E.), 160° (L.). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser 4-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) (Bd. XI, S. 8) (L.).

**N-[4-Nitro-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure, 4-Nitro-phenylhydrazin-β-sulfonsäure**  $C_6H_7O_5N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen einer Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) in eine Natriumdisulfid-lösung (PURGOTT, *R. A. L.* [4] 7 II, 267). —  $NaC_6H_4O_5N_3S + 2 H_2O$ . Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 115—120°. Ziemlich löslich in Wasser, wenig in Alkohol. —  $Ba(C_6H_4O_5N_3S)_2 + H_2O$ . Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 180°. Schwer löslich in Wasser.

**N-[4-Nitro-phenyl]-hydrazin-N,N'-disulfonsäure, 4-Nitro-phenylhydrazin-α,β-disulfonsäure**  $C_6H_7O_8N_3S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_3H) \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Bei 8—12-stdg. Stehen von 4,5 g 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) (Syst. No. 2193), gelöst in 150 ccm Wasser, mit 12—15 ccm Sulfidlösung, die man durch Sättigen einer Lösung von 1 Tl. Ätzkali in 5 Tln. Wasser mit Schwefeldioxyd und Zusatz von ca. 1,8 Tln. Kaliumcarbonat erhält, und 20 ccm Wasser (BAMBERGER, KRAUS, *B.* 29, 1832). Beim Behandeln von Kalium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] mit derselben Sulfidlösung (BA., K., *B.* 29, 1831). Aus 4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) mit derselben Sulfidlösung (BA., K., *B.* 29, 1830). — Bei der Behandlung des Dikaliumsalzes mit Zinn und Salzsäure entsteht p-Phenylendiamin (Bd. XIII,

S. 61) (HANTZSCH, BORGHHAUS, *B.* **30**, 91). Beim Kochen des Dikaliumsalzes mit Salzsäure erfolgt Spaltung in Schwefelsäure und 4-Nitro-phenylhydrazin (BA., K.). —  $K_2C_6H_5O_8N_3S_2$ . Hellschweifgelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (BA., K.). — Trikaliumsalz. Rubinrote Blättchen. Leicht löslich in Wasser; wird durch Kohlendioxyd in das Dikaliumsalz übergeführt (BA., K.).

**$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzal-4-nitro-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[nitroso-(4-nitro-phenyl)-hydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, KUNDE, *B.* **49** [1916], 317. — *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure [D: 1,3—1,35] und Arsenik) in eine eisessigsäure Suspension von Benzal-phenylhydrazin (S. 134) oder Benzal-4-nitro-phenylhydrazin (S. 470) unter guter Kühlung (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 351, 352). Beim Eintropfen von Isoamylnitrit in eine Suspension von Benzal-4-nitro-phenylhydrazin in Eisessig (BA., P.). — Goldgelbe Nadeln. Erweicht bei 85—86° und zersetzt sich bis 94—95° vollständig; leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin; die Lösungen verändern sich schnell (BA., P.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (BA., P.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (BA., P.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Stickoxyd und N $\alpha$ -N $\beta$ '-Bis-[4-nitro-phenyl]-N $\beta$ -benzal-benzhydrazidin („Dinitrodehydrobenzalphenylhydrazon“) (S. 479) (BA., P.). Alkoholische Natriumäthylatlösung spaltet in Benzal-4-nitro-phenylhydrazin (S. 470) und Natriumnitrit (BA., P.). Isoamylnitrit erzeugt [ $\alpha$ -Nitro-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin (S. 479); daneben entsteht 1,4-Bis-[4-nitro-phenyl]-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazindihydrid (Syst. No. 4026) und „Dinitrodehydrobenzalphenylhydrazon“ (BA., P.). Pyridin bewirkt Umlagerung in [4-Nitro-benzolazo]-benzaloxim  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C( : N \cdot OH) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (BA., P.).

**[ $\alpha$ -Nitro-benzal]-4-chlor-2-nitro-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[4-chlor-2-nitro-phenylhydrazon]“** ([4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-phenylnitromethan)  $C_{13}H_9O_4N_4Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 544. — *B.* In geringer Menge aus der aus 4-Chlor-benzol-diazoniumacetat-(1) und dem gelben Kaliumsalz des Phenylindinitromethans (Bd. V, S. 343) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{13}H_9O_4N_4Cl$  (s. bei p-Chlor-diazobenzol, Syst. No. 2193) durch Einw. von kaltem absolutem Alkohol (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 633). — Orangegelbe Nadelchen (aus Chloroform). F: 161° (Zers.) (P., CH.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther, leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Chloroform und Benzol (P., CH.).

**Phenylglyoxylsäurenitril-[4-chlor-2-nitro-phenylhydrazon], Benzoylcyanid-[4-chlor-2-nitro-phenylhydrazon]** ([4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-benzylcyanid)  $C_{14}H_9O_2N_4Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* In geringer Ausbeute durch spontane Umlagerung des Reaktionsproduktes aus 4-Chlor-benzol-diazoniumacetat-(1) und der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonnitrils (Bd. IX, S. 457) (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **39** II, 554). — Gelbbraune Blättchen (aus Chloroform). F: 240°. Mäßig löslich in warmem Benzol und Chloroform, sehr wenig in warmem Alkohol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

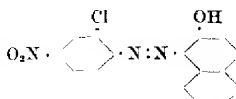
**N-Phenyl-N'-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-hydrazin, 5-Chlor-2-nitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{10}O_2N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man vermischt die alkoh. Lösungen von 3 g 4-Chlor-1,2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 262) und 3,3 g Phenylhydrazin, kocht auf und läßt 24 Stdn. stehen (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] **37**, 355; WILLGERODT, ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 67). — Rote Prismen. F: 139—140° (W., F.). Löslich in Alkohol und Äther (W., F.). — Wird beim Kochen mit Eisessig in das N-Oxyd des 2-Phenyl-5-chlor-benztriazols

$C_6H_3Cl \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N(O) \end{matrix} N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3803) übergeführt (W., F.; W., *J. pr.* [2] **55**, 392).

Wird durch gelbes Quecksilberoxyd (W., F.) sowie durch Chromsäure in Eisessig (W., E.) zu 5-Chlor-2-nitro-azobenzol (Syst. No. 2092) oxydiert.

**Naphthochinon-(1,2)-[2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon]-(1)**

$C_{16}H_{10}O_3N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [2-Chlor-4-nitro-benzol]-<1 azo 1>-naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2120.

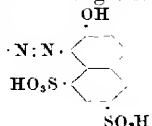


**[ $\alpha$ -Nitro-benzal]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon]“** ([2-Chlor-4-nitro-benzolazo]-phenylnitromethan)  $C_{13}H_9O_4N_4Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 542. — *B.* Aus der aus 2-Chlor-benzol-diazoniumacetat-(1) und dem gelben Kaliumsalz des Phenylindinitromethans (Bd. V, S. 343) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{13}H_9O_4N_4Cl$  (s. bei 2-Chlor-diazobenzol, Syst. No. 2193) durch Einw. von feuchtem Äther (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 628). — Orangerote Blättchen. F: 140° (Zers.) (P., CH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther, mäßig löslich in warmem Benzol (P., CH.).



**Phenylglyoxylsäurenitril** - [2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon], **Benzoylcyanid** - [2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon] ([2-Chlor-4-nitro-benzolazo]-benzoylcyanid)  $C_{14}H_9O_2N_4Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Durch spontane Umlagerung des Reaktionsproduktes aus 2-Chlor-benzol-diazoniumacetat-(1) und der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils (Bd. IX, S. 457) (PONZIO, GROVETTI, *G.* **39** II, 554). — Orangefarbene Nadeln (aus Aceton). *F*: 182°. Löslich in Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin

**Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(6.8)-[2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{16}H_{10}O_9N_3ClS_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N : O_2N \cdot \langle \text{Benzolring} \rangle \cdot N : N : \langle \text{Naphthochinonring} \rangle$   $C_{10}H_4(SO_3H)_2 \cdot O$ . Vgl. hierzu [2-Chlor-4-nitro-benzol]-<1 azo 1>-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)] (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2160.



**4-Brom-2-nitro-phenylhydrazin**  $C_6H_6O_2N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-anilin, Natriumnitrit und Salzsäure stellt man die Diazoverbindung dar und reduziert diese mit Zinnchlorür und Salzsäure; das ausgeschiedene Zinndoppelsalz zersetzt man in wäbr. Lösung mit Schwefelwasserstoff (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2816). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). *F*: 130°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, heißem Eisessig und Benzol, schwer in heißem Wasser. —  $C_6H_6O_2N_3Br + HCl$ . Gelblichrote Nadelchen (aus Wasser). —  $2C_6H_6O_2N_3Br + H_2SO_4$ . Rötlicher krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in heißem Wasser und Eisessig.

**Benzal-4-brom-2-nitro-phenylhydrazin**, **Benzaldehyd**-[4-brom-2-nitro-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-phenylhydrazin und Benzaldehyd (Br., Br., *B.* **22**, 2817). — Rote Nadeln (aus Alkohol). *F*: 207°.

**Acetophenon** - [4-brom-2-nitro-phenylhydrazon]  $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-phenylhydrazin und Acetophenon (Br., Br., *B.* **22**, 2817). — Feuerrote Nadeln (aus Alkohol). *F*: 148°.

**N'-Formyl-N** - [4-brom-2-nitro-phenyl]-hydrazin,  **$\beta$ -Formyl-4-brom-2-nitro-phenylhydrazin**  $C_7H_8O_3N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen 4-Brom-2-nitro-phenylhydrazin und Ameisensäure im Wasserbade (Br., Br., *B.* **22**, 2816). — Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 191°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Wird von Natriumamalgam und Eisessig in alkoh. Lösung unter

Kühlung zu Brom-benzo-1.2.4-triazin  $C_6H_3Br \begin{matrix} N=CH \\ | \\ N=N \end{matrix}$  (Syst. No. 3809) reduziert.

**N'-Acetyl-N** - [4-brom-2-nitro-phenyl]-hydrazin,  **$\beta$ -Acetyl-4-brom-2-nitro-phenylhydrazin**  $C_8H_9O_3N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-phenylhydrazin und Eisessig auf dem Wasserbade (Br., Br., *B.* **22**, 2817). — Citronengelbe Nadelchen (aus Eisessig). *F*: 173°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leichter in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoh. Lösung unter Kühlung Brom-methyl-benzo-1.2.4-triazin (Syst. No. 3809).

**N'-Benzoyl-N** - [4-brom-2-nitro-phenyl]-hydrazin,  **$\beta$ -Benzoyl-4-brom-2-nitro-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-phenylhydrazin und Benzoesäureanhydrid bei 130° (Br., Br., *B.* **22**, 2817). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). *F*: 185°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

[ **$\alpha$ -Nitro-benzal**]-4-brom-2-nitro-phenylhydrazin, „**Phenylnitroformaldehyd** - [4-brom-2-nitro-phenylhydrazon]“ ([4-Brom-2-nitro-benzolazo]-phenylnitromethan)  $C_{13}H_9O_4N_4Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 544. — *B.* In geringer Menge aus der aus 4-Brom-benzol-diazoniumacetat-(1) und dem gelben Kaliumsalz des Phenylindinitromethans (Bd. V, S. 343) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{13}H_9O_4N_4Br$  (s. bei 4-Brom-diazobenzol, Syst. No. 2193) beim Stehen für sich im Exsiccator oder bei Behandlung mit kaltem absolutem Alkohol (PONZIO, *G.* **39** I, 566). — Orangerote Blättchen (aus Chloroform). *F*: 162—163° (Zers.) (P., *G.* **39** I, 566). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther, leicht löslich in warmem Chloroform (P., *G.* **39** I, 567).

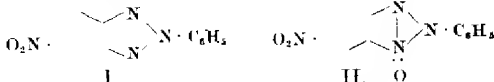
**4-Phenyl-1** - [4-brom-2-nitro-phenyl]-thiosemicarbazid  $C_{13}H_{11}O_2N_4BrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Brom-2-nitro-phenylhydrazin und Phenylsenföhl in Alkohol (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2817). — Gelbrot, krystallinisch. *F*: 160—164°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, noch schwerer in Benzol und Äther.

**Thionyl-4-brom-2-nitro-phenylhydrazin**  $C_6H_4O_3N_3BrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Durch Schütteln der essigsäuren Lösung von 4-Brom-2-nitro-phenylhydrazin mit Thionyl-anilin (Bd. XII, S. 578) (KLIEBSEN, *B.* **27**, 2553). — Hellgelbe Warzen (aus Alkohol). *F*: 157°.

[*a*-Nitro-benzal]-2-brom-4-nitro-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[2-brom-4-nitro-phenylhydrazon]“ ((2-Brom-4-nitro-benzolazo)-phenylnitromethan)  $C_{13}H_8O_4N_4Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 542. — *B.* Aus der aus 2-Brom-benzol-diazoniumacetat-(1) und dem gelben Kaliumsalz des Phenyldinitromethans (Bd. V. S. 343) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{13}H_8O_4N_4Br$  (s. bei 2-Brom-diazobenzol, Syst. No. 2193) durch Einw. von feuchtem Äther (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 629). — Orangefarbene Blättchen. F: 140° (Zers.) (P., CH.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther, mäßig löslich in warmem Benzol (P., CH.).

**2.4-Dinitro-phenylhydrazin**  $C_6H_6O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) mit einer frisch bereiteten alkoh. Lösung von  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. (PURGOTTI, *G.* **24** I, 555) oder 2 Mol.-Gew. (BORSCHKE, *A.* **357**, 180) Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade. Bei allmählichem Eintragen von 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in die alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266) (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 258; C., MAYER, *J. pr.* [2] **76**, 380). — Purpurrote Krystalle mit violetter Fluoreszenz (SPIEGEL, *B.* **41**, 888), tiefviolette Prismen (aus Alkohol) (C., D.). F: 194° (P.), 197° (Zers.) (C., M.), 198° (Zers.) (C., D.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in heißem Essigester und Anilin (C., M.; vgl. auch C., D.). — Über die Einw. von Alkalien vgl. C., M. Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Alkohol am Rückflußkühler im Wasserbade entsteht die Verbindung  $O_2N \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N(OH) \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3803) (C., M.). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure entsteht *a*-Nitroso-2.4-dinitro-phenylhydrazin (S. 493) (C., D.). Beim Kochen mit Phenylsenföl in alkoh. Lösung erhält man 4-Phenyl-1-[2.4-dinitro-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 492) (P.; C., M.). —  $NaC_6H_5O_4N_4$ . *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (C., D.). Rotgelbes amorphes Pulver. Sehr zersetzlich. —  $C_6H_6O_4N_4 + HCl$ . Gelbe Blättchen oder Nadeln. Wird beim Übergießen mit Wasser oder Alkohol dissoziiert (C., D.). —  $C_6H_6O_4N_4 + HNO_3$ . Orangegelbe Blättchen. F: 158–160°. Wird von Wasser oder Alkohol dissoziiert (C., D.).

**N-Phenyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4-Dinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{10}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol bei 8-tägigem Stehen in der Kälte (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] **37**, 351) oder beim einmaligen Aufkochen (WL., HERMANN, *J. pr.* [2] **40**, 252). — Dunkelorange rote Blättchen (aus Alkohol). F: 120° (WL., F.; WL., H.), 117° (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3275). — Wird durch Erhitzen mit Alkohol in 2-Phenyl-5-nitro-benzotriazol (Formel I) (Syst. No. 3803), beim Kochen mit Eisessig in dessen N-Oxyd (Formel II) verwandelt (WL., H., *J. pr.* [2] **40**, 253, 254; vgl. WL., *J. pr.* [2] **55**, 375, 390, 392). Dieses N-Oxyd entsteht auch, wenn die alkoh. Lösung von 2.4-Dinitro-hydrazobenzol mit etwas Alkali versetzt wird (WE., ST.). 2.4-Dinitro-hydrazobenzol läßt sich in heißer alkoh. Lösung durch gelbes Quecksilberoxyd zu 2.4-Dinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) oxydieren (WL., F.).



**N-[3-Chlor-phenyl]-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 3'-Chlor-2.4-dinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_9O_4N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Beim Kochen von 2 Mol.-Gew. 3-Chlor-phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 455). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 151–152°; löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol (WL., M.). — Gibt beim Erhitzen mit Alkohol auf 150° 2-[3-Chlor-phenyl]-5-nitro-benzotriazol (Syst. No. 3803), beim Kochen mit Eisessig entsteht dessen N-Oxyd (WL., M.; vgl. WL., *J. pr.* [2] **55**, 390, 393).

**N-[4-Chlor-phenyl]-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 4'-Chlor-2.4-dinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_9O_4N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$ –2 stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 490). — Blutrote Prismen (aus Alkohol oder Benzol). Zersetzt sich bei 148–149°; sehr schwer löslich in den meisten organischen Solvenzien (WL., B.). — Geht beim Kochen mit Eisessig in das N-Oxyd des 2-[4-Chlor-phenyl]-5-nitro-benzotriazols (Syst. No. 3803) über (WL., B.; vgl. WL., *J. pr.* [2] **55**, 392).

**N-[4-Brom-phenyl]-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 4'-Brom-2.4-dinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_9O_4N_4Br = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin in alkoh. Lösung beim mehrstündigen Kochen unter Rückfluß (WILLGERODT, ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 72). — Dunkelbraune Nadelchen (aus Benzol). F: 147–148°; sehr schwer löslich, außer in heißem Benzol (WL., E.). — Geht beim Kochen mit Eisessig in das N-Oxyd des 2-[4-Brom-phenyl]-5-nitro-benzotriazols (Syst. No. 3803) über (WL., E.; vgl. WL., *J. pr.* [2] **55**, 393).

**N-[2-Nitro-phenyl]-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4.2'-Trinitro-hydrazobenzol**  $C_{15}H_9O_6N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-phenylhydrazin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit etwas Alkohol bei 1-stdg. Erhitzen auf 100—105° (WERNER, STIASNY, *B.* 32, 3281). Durch Reduktion von 2.4.2'-Trinitro-azoxybenzol mit überschüssigem Zinnchlorür in essigsaurer Lösung oder mit konzentriertem farblosem alkoholischem Schwefelammonium (KLINGER, ZUURDEEG, *A.* 255, 326; vgl. W., *St.*, *B.* 32, 3281). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 220° (K., Z.; W., *St.*, *B.* 32, 3281). Löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig (K., Z.). Ist in Alkali nicht direkt löslich; auf Zusatz von Alkali zur Acetonlösung erhält man jedoch intensive Blaufärbung (W., *St.*, *B.* 32, 3266). Wird in heißer Acetonlösung durch gelbes Quecksilberoxyd zu 2.4.2'-Trinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) oxydiert (W., *St.*, *B.* 32, 3281). Beim Kochen mit Chromsäure und Salpetersäure entsteht 2.4.2'.4'-Tetra-nitro-azobenzol (Syst. No. 2092) (W., *St.*, *B.* 32, 3281).

**N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4.3'-Trinitro-hydrazobenzol**  $C_{15}H_9O_6N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol beim Erhitzen auf 100—105° (WERNER, STIASNY, *B.* 32, 3280). — Färbt sich nicht mit Alkalien. — Wird durch Quecksilberoxyd in siedendem Alkohol zu 2.4.3'-Trinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) oxydiert.

**N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4.4'-Trinitro-hydrazobenzol**  $C_{15}H_9O_6N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol beim Erhitzen auf 100—105° (W., *St.*, *B.* 32, 3266, 3277). — Hellrotgelbe Nadelchen (aus Nitrobenzol). *F.*: 212—213°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, mäßig löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Kalilauge löst mit blauer Farbe. — Wird in alkoh. Lösung oder Acetonlösung durch gelbes Quecksilberoxyd zu 2.4.4'-Trinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) oxydiert.

**N-Isopropyl-N-phenyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 2'.4'-Dinitro-N-isopropyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{15}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot C_6H_5$ . *B.* Man gibt allmählich 2 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Isopropyl-phenylhydrazin zu 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, gelöst in absol. Alkohol, und erhitzt 1 Stde. am Rückflußkühler (MICHAELIS, *B.* 30, 2819). — Braunrote Nadelchen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und in wäßr. Alkalien.

**N-Isobutyl-N-phenyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 2'.4'-Dinitro-N-isobutyl-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{15}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und  $\alpha$ -Isobutyl-phenylhydrazin analog der vorhergehenden Verbindung (M., *B.* 30, 2820). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 151°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**N-Isoamyl-N-phenyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 2'.4'-Dinitro-N-isoamyl-hydrazobenzol**  $C_{17}H_{20}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N(C_4H_9) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und  $\alpha$ -Isoamyl-phenylhydrazin analog den vorhergehenden Verbindungen (M., *B.* 30, 2821). — Hellgelbe Nadeln. *F.*: 104°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**Methylen-2.4-dinitro-phenylhydrazin, Formaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_8H_6O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH_2$ . *B.* Durch Mischen von Formaldehyd mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, gelöst in verd. Schwefelsäure (PURGOTTI, *G.* 24 I, 565). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol). Färbt sich rötlich und erweicht bei 130°, schmilzt gegen 155°. Sehr schwer löslich in Äther, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Essigsäure und Essigester.

**Äthyliden-2.4-dinitro-phenylhydrazin, Acetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_8H_8O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetaldehyd und 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, gelöst in verd. Schwefelsäure (P., *G.* 24, I, 565). — Gelbe Schüppchen (aus siedendem Alkohol). *F.*: 147°. Ziemlich löslich in Äther und siedendem Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, Essigsäure und Essigester.

**Isopropyliden-2.4-dinitro-phenylhydrazin, Aceton-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_9H_{10}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$ . *B.* Man löst Aceton in absol. Alkohol, setzt die berechnete Menge 2.4-Dinitro-phenylhydrazin hinzu und kocht einige Zeit (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] 50, 266). Beim Schütteln von Aceton mit einer schwefelsauren Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (PURGOTTI, *G.* 24 I, 569). Durch 2-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von Dimethylketazin (Bd. I, S. 654) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in wenig Alkohol am Rückflußkühler (CIUSA, *R. A. L.* [5] 16 II, 137; *G.* 37 II, 302). Entsteht auch durch Eintragen von 12 g Aceton-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 129) in 25 g konzentrierte gekühlte Salpetersäure und Eintropfen der erhaltenen Lösung unter starker Kühlung und stetem Schütteln in 100 g rauchende Salpetersäure (E. FISCHER, *ACH. A.* 253, 58). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol), auch Tafeln. *F.*: 128° (Cu., DE.; Cl.), 127° (E. F., ACH), 118° (Pr.). Fast unlöslich in Wasser (Cu., DE.; E. F., ACH), ziemlich leicht löslich in heißem

Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Essigester, Benzol, Eisessig (E. F., ACH; PU.; CU., DE.). Löst sich in Alkalien mit roter Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen (E. F., ACH; CU., DE.). Unverändert löslich in starker Salzsäure, zersetzt sich aber beim Eindampfen oder längeren Kochen der Lösung unter Bildung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin und Aceton (E. F., ACH; CU., DE.; CR.).

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Cyclohexanons**  $C_{12}H_{14}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_{10}$ . B. Aus dem Azin des Cyclohexanons (Bd. VII, S. 10) und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (CIUSA, R. A. L. [5] 18 II, 66). — Goldgelbe Nadeln. F: 145°.

**Benzal-2,4-dinitro-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

a) Präparat von Curtius, Dedichen. B. Aus 1 Mol.-Gew. 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, gelöst in heißem Alkohol, und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (CURTIUS, DEDICHEN, J. pr. [2] 50, 264). — Orangefarbene Blättchen (aus Aceton oder Eisessig). F: 235°. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Beständig gegen Säuren. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Benzaldehyd, 2,4-Dinitro-phenol und Ammoniak.

b) Präparat von Purgotti und Ciusa. Aus Benzaldehyd und einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (PURGOTTI, G. 24 I, 565). Bei 6-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol und Benzaldazin (Bd. VII, S. 225) in wenig Alkohol (CIUSA, R. A. L. [5] 16 II, 138; G. 37 II, 303). — Orange gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 203° (PU.; CR.). Ziemlich löslich in heißem Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigester, sehr wenig in Alkohol, Äther (PU.).

**2-Nitro-benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_9O_6N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Man versetzt eine Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in verd. Schwefelsäure mit einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd (PURGOTTI, G. 24 I, 567). — Gelb. Schwärzt sich gegen 170° und schmilzt bei etwa 192°. Sehr schwer löslich.

**3-Nitro-benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_9O_6N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelb. Erweicht und schwärzt sich bei 250°, schmilzt gegen 268°; unlöslich in Äther, sonst sehr schwer löslich (P., G. 24 I, 567).

**Cinnamal-2,4-dinitro-phenylhydrazin, Zimtaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{12}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in warmer verdünnter Essigsäure und Zimtaldehyd (P., G. 24 I, 568). — Rote Blättchen (aus Benzol oder Essigester). Löslich in Äther, ziemlich löslich in warmem Chloroform, Benzol, Essigsäure und Essigester, wenig löslich selbst in siedendem Alkohol.

**Benzophenon-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{14}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . B. Aus Benzophenon und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in verd. Schwefelsäure (P., G. 24 I, 570). — Orange gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 229°. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester.

**p-Chinon-mono-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_5O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 2',4'-Dinitro-4-oxy-azobenzol  $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**p-Chinon-oxim-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_5O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu 2',4'-Dinitro-4-hydroxylamino-azobenzol  $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ , Syst. No. 2188.

**Toluchinon-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]-(4)<sup>1</sup>**  $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 2',4'-Dinitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol  $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Toluchinon-oxim-(1)-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]-(4)<sup>1</sup>**  $C_{13}H_{11}O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu 2',4'-Dinitro-4-hydroxylamino-3-methyl-azobenzol  $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot OH$ , Syst. No. 2188.

**Thymochinon-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]-(4)<sup>2</sup>**  $C_{16}H_{16}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu 2',4'-Dinitro-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol  $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2115.

**Thymochinon-oxim-(1)-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]-(4)<sup>2</sup>**  $C_{16}H_{17}O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu 2',4'-Dinitro-4-hydroxylamino-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol  $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot OH$ , Syst. No. 2188.

<sup>1</sup>) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

<sup>2</sup>) Bezifferung der vom Namen „Thymochinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

**Benzil - mono - [2.4 - dinitro - phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{14}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzil und 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in verd. Schwefelsäure (PURGOTTI, *G.* **24** I, 571). — Orangegelbe Kryställchen (aus Essigester). *F.*: 183—184°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester.

**Salicylal - 2.4 - dinitro - phenylhydrazin, Salicylaldehyd - [2.4 - dinitro - phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Salicylaldehyd und 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 265; PURGOTTI, *G.* **24** I, 566). — Purpurrote Nadeln (aus absol. Alkohol). — *F.*: 248° (C., D.), 237° (P.). Sehr schwer löslich in Chloroform, Äther und Ligroin, ziemlich in heißem Alkohol, leicht in Eisessig, Aceton (C., D.).

**4-Oxy-benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung (PURGOTTI, *G.* **24** I, 566). — Amorpher braunroter Niederschlag. Erweicht unter Dunkelfärbung bei 140° und schmilzt bei 157°. Mäßig löslich in Essigsäure und Essigester, sonst sehr wenig löslich.

**Oxy - chinon - [2.4 - dinitro - phenylhydrazon]**  $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH)_2 \cdot O$ . Vgl. hierzu 2.4'-Dinitro-2.4-dioxy-azobenzol  $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**N' - Acetyl - N - [2.4 - dinitro - phenyl] - hydrazin,  $\beta$  - Acetyl - 2.4 - dinitro - phenylhydrazin**  $C_9H_8O_3N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei etwa 2-stdg. Kochen einer Eisessiglösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 262). Bei etwa 3-stdg. Kochen von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin mit überschüssigem Eisessig (PURGOTTI, *G.* **24** I, 561). Entsteht auch bei mehrstündigem Kochen von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin mit verd. Essigsäure am Rückflußkühler (CURTIUS, MAYER, *J. pr.* [2] **76**, 382). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 197—198° (C., D.), 196—197° (C., M.), 193—194° (P.). Sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, leichter in Alkohol, Essigsäure und Essigester (C., D.; P.). Die blutrote Farbe der Lösung in Alkalien schlägt beim Ansäuern in Gelb um (C., D.).

**N' - Benzoyl - N - [2.4 - dinitro - phenyl] - hydrazin,  $\beta$  - Benzoyl - 2.4 - dinitro - phenylhydrazin**  $C_{13}H_{10}O_3N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, suspendiert in Alkohol, beim Erwärmen mit 1,5 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung (CURTIUS, MAYER, *J. pr.* [2] **76**, 381). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 206—207°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser und Benzol.

**Oxalsäure - bis - [2.4 - dinitro - phenylhydrazid]**  $C_{14}H_{10}O_{10}N_8 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO]_2$ . *B.* Beim längeren Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin auf dem Wasserbade (PURGOTTI, *G.* **24** I, 562). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schwärzt sich gegen 270° und schmilzt bei 292°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Essigsäure, Essigester und Wasser.

**4-Phenyl-1-[2.4-dinitro-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{11}O_4N_5S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und Phenylsenföhl in Alkohol beim Kochen (PURGOTTI, *G.* **24** I, 562; CURTIUS, MAYER, *J. pr.* [2] **76**, 381). — Citronengelbe Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 186—187° (C., M.), 186° (P.). Wenig löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Wasser, ziemlich löslich in siedendem Alkohol und Essigester (P.; C., M.). — Wird durch siedendes Wasser zersetzt (P.).

**Acetessigsäureäthylester-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{14}O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und überschüssigem Acetessigester beim Erhitzen auf dem Wasserbade (PURGOTTI, *G.* **24** I, 569) oder beim Kochen in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 267). — Tief orangefarbene Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: 96° (C., D.), 95° (P.). Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin (C., D.). Benzol, Essigsäure und Essigester (P.).

**Phenylglyoxylsäurenitril-[2.4-dinitro-phenylhydrazon], Benzoylcyanid-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] ([2.4-Dinitro-benzolazo]-benzoylcyanid)**  $C_{14}H_9O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch spontane Umlagerung der Reaktionsprodukte aus der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils (Bd. IX, S. 457) und 2- oder 4-Nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) (PONZO, GIOVETTI, *G.* **39** II, 555). — Rotbraune Prismen (aus Aceton). *F.*: 246° (Zers.). Schwer löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, fast unlöslich in Alkohol; löslich in Alkalien, nach Zusatz von etwas Alkohol mit violetter Farbe.

**N-Nitroso-N-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin**,  $\alpha$ -Nitroso-2.4-dinitro-phenylhydrazin  $C_6H_5O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] 50, 263). — Gelbe Blätter; Prismen (aus Äther). *F.* 72°. Verpufft beim Erhitzen. — Geht beim Aufbewahren im Exsiccator oder beim Kochen mit Wasser in 2.4-Dinitro-diazobenzolimid (Bd. V, S. 279) über. Wird beim Kochen mit Kalilauge in 2.4-Dinitro-phenol und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten.

**2.4.6-Trinitro-phenylhydrazin**, **Pikrylhydrazin**  $C_6H_5O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und Hydrazinhydrat in Alkohol (PURGOTTI, *G.* 24 I. 113; CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] 50, 271). — Tief rothbraune Prismen (aus Alkohol). *F.* 186° (C., D.; LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* 41, 1295 Anm. 2). Kaum löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, leichter in heißem Alkohol, leicht in Eisessig (C., D.). Löslich in Alkalien mit tiefroter Farbe (L., G.).

**N-Methyl-N oder N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin**,  $\alpha$  oder  $\beta$ -Methyl-pikrylhydrazin  $C_7H_7O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$  oder  $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methylhydrazin (Bd. IV, S. 546) und Pikrylchlorid, beide gelöst in Alkohol (BRÜNING, *A.* 253, 13). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). Schmilzt bei 171° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform.

**N,N'-Dimethyl-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin**,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-pikrylhydrazin  $C_8H_9O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Pikrylchlorid auf N,N'-Dimethylhydrazin in Alkohol (KNORR, KÖHLER, *B.* 39, 3264). — Gelbrote Blättchen. *F.* 141°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter löslich in Chloroform und Äther. Verpufft, über den Schmelzpunkt erhitzt, unter Feuererscheinung.

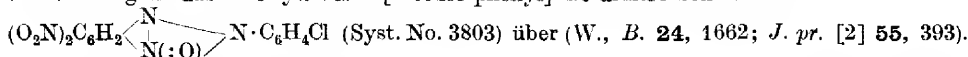
**N-Äthyl-N oder N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin**,  $\alpha$  oder  $\beta$ -Äthyl-pikrylhydrazin  $C_8H_9O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$  oder  $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid mit Äthylhydrazin (Bd. IV, S. 550) (E. FISCHER, *A.* 199, 299). — Gelbe sechseckige Blättchen (aus Chloroform). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 200°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Wird von Oxydationsmitteln wie Quecksilberoxyd, Silberoxyd nicht verändert. Löst sich leicht und unzersetzt in konz. Salzsäure. Entwickelt beim Erwärmen mit Kalilauge Äthylamin, aber kein Hydrazin.

**N-Phenyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin**, **2.4.6-Trinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_5O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Eintragen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, verdünnt mit wenig Alkohol, in eine absolut-alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *A.* 190, 132; 253, 2). Beim Vermischen der alkoh. Lösungen äquimolekularer Mengen von Pikrylchlorid und Propionaldehyd-phenylhydrazon (S. 128) (CIUSA, AGOSTINELLI, *R. A. I.* [5] 15 II, 240; *G.* 37 I, 216). — Dunkelrote Prismen (aus Eisessig oder Aceton). Färbt sich bei etwa 165° braungelb und schmilzt bei raschem Erhitzen zwischen 183° und 185° unter stürmischer Gasentwicklung, bei langsamem Erhitzen etwa zwischen 175° und 180° (E. FI., *A.* 253, 3). Verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung (E. FI., *A.* 190, 133). Schwer löslich in heißem Alkohol, Chloroform, leichter in Aceton (E. FI., *A.* 190, 133). — Wird in alkoh. Lösung von gelbem Quecksilberoxyd zu 2.4.6-Trinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) oxydiert (E. FI., *A.* 190, 133). Wird von Reduktionsmitteln unter Bildung von Anilin und einer nicht näher untersuchten aromatischen Base gespalten (E. FI., *A.* 190, 133). Liefert beim Kochen mit 90%iger Essigsäure N-Pikryl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 79) (C., A.). Beim Kochen mit Alkohol (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 40, 266; vgl. WL., *J. pr.* [2] 55, 390) oder mit Eisessig und Kaliumjodid (WL., *B.* 24, 595) entsteht 2-Phenyl-4.6-dinitro-benzotriazol  $(O_2N)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3803).

Gibt beim Kochen mit Eisessig allein (WL., FERKO, *J. pr.* [2] 37, 347; FREUND, *B.* 22, 1663; WL., *J. pr.* [2] 55, 392; vgl. auch EINHORN, FREY, *B.* 27, 2459) oder mit Formaldehyd und Alkohol (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] 65, 106) dessen N-Oxyd  $(O_2N)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(O) \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$ .

**N-[2-Chlor-phenyl]-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin**, **2'-Chlor-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_5O_6N_5Cl = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Man vermischt die heißen alkoh. Lösungen von 5 g salzsaurem 2-Chlor-phenylhydrazin und 6.9 g Pikrylchlorid und läßt 12 Stdn. stehen (WILLGERODT, *B.* 24, 1661). — Rote Prismen vom Schmelzpunkt 160° (W., *B.* 24, 1661). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in gelben Platten, die bei 100° benzolfrei werden (W., *B.* 24, 1661). Krystallisiert aus Pseudocumol mit 1 Mol. Pseudocumol in gelben

Säulen, die bei 100° das Pseudocumol verlieren (W., B. 24, 1662). — Geht beim Kochen mit Eisessig in das N-Oxyd des 2-[2-Chlor-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazols



**N-[3-Chlor-phenyl]-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, 3'-Chlor-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_8O_6N_5Cl = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 20 g 3-Chlor-phenyl-hydrazin und 17 g Pikrylchlorid, gelöst in Alkohol (WILLGERODT, MÜHE, J. pr. [2] 44, 452). — Rote Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 177—178° (W., M.). — Gibt beim Erhitzen mit Alkohol auf 120° 2-[3-Chlor-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol (Syst. No. 3803), beim Kochen mit Eisessig entsteht dessen N-Oxyd (W., M.; vgl. W., J. pr. [2] 55, 390, 393).

**N-[4-Chlor-phenyl]-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, 4'-Chlor-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_8O_6N_5Cl = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 4-Chlor-phenyl-hydrazin und Pikrylchlorid, beide gelöst in warmem Alkohol (WILLGERODT, BÖHM, J. pr. [2] 43, 483). — Rote Prismen. Zersetzt sich bei 174—175°, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform, Aceton (W., B.). — Gibt beim Erhitzen mit Alkohol auf 110—120° 2-[4-Chlor-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol (Syst. No. 3803), beim Kochen mit Eisessig entsteht dessen N-Oxyd (W., B.; vgl. W., J. pr. [2] 55, 390, 393).

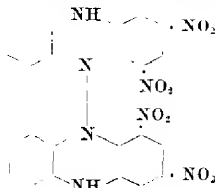
**N-[4-Brom-phenyl]-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, 4'-Brom-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_8O_6N_5Br = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . B. Aus 4-Brom-phenyl-hydrazin und Pikrylchlorid in siedendem Alkohol (WILLGERODT, ELLON, J. pr. [2] 44, 69). — Gelb-rote Krystalle. F: 185—186° (W., E., J. pr. [2] 44, 70). — Geht beim Kochen mit Eisessig in das N-Oxyd des 2-[4-Brom-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazols (Syst. No. 3803) über (W., E., J. pr. [2] 44, 70; W., J. pr. [2] 55, 393).

**N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4.6.4'-Tetranitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_8O_8N_6 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Bei 2-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von Pikrylchlorid und Aceton-[4-nitro-phenylhydrazon] (S. 469) in konzentrierter alkoholischer Lösung (CRUSA, R. A. L. [5] 16 II, 137; G. 37 II, 302). — Gelbe Krystalle (aus wenig Essigester durch Alkohol). F: 210°; leicht löslich in Eisessig und Essigester; die Lösungen färben sich mit Alkali dunkel (C., R. A. L. [5] 16 II, 137; G. 37 II, 302). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) 2.4.6.4'-Tetranitro-azobenzol (Syst. No. 2092) (C., R. A. L. [5] 18 II, 66). —  $K_2C_{12}H_6O_8N_6$ . Dunkle Nadelchen (C., R. A. L. [5] 18 II, 65).

**N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4.6.2'.4'-Penta-nitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_7O_{10}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . B. Aus 2 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und 2,5 g Pikrylchlorid in Alkohol beim Erwärmen (CURTIUS, MAYER, J. pr. [2] 76, 381). Man verreibt 2.4-Dinitro-phenylhydrazin mit Pikrylchlorid in wenig Alkohol und erhitzt auf 110—120° (LEEMANN, GRANDMOUGIN, B. 41, 1306). Beim Kochen von Aceton-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (S. 490), gelöst in sehr wenig Alkohol, mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid (CRUSA, R. A. L. [5] 16 II, 136; G. 37 II, 301). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 225° (L., G.), 226—227° (C., M.); schmilzt bei 226° unter Zersetzung (Cl.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Wasser, Benzol, Ligroin (C., M.), löslich in Aceton, Eisessig und Essigester (Cl.). Die Lösungen färben sich mit etwas Alkali dunkelviolett (Cl.). — Gibt mit Bleidioxyd in siedendem Aceton 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-azobenzol (L., G.). —  $KCl_{12}H_6O_{10}N_7$ . Dunkles krystallinisches Pulver; löst sich in Wasser und Aceton mit roter Farbe (L., G.). Die rote wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Kalilauge unter Bildung des Dikaliumsalzes blau (L., G.).

**N,N'-Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, N,N'-Dipikryl-hydrazin, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-hydrazobenzol**  $C_{12}H_6O_{12}N_8 = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH]_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat und 2 Mol.-Gew. Pikrylchlorid in heißem Alkohol (GRANDMOUGIN, LEEMANN, B. 39, 4384; L., G., B. 41, 1296). Aus äquimolekularen Mengen Pikrylhydrazin und Pikrylchlorid bei 120° (G., L., B. 39, 4384). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 201° bis 202°; schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin mit gelber Farbe, etwas leichter in Alkohol, Essigester, Aceton mit tieferer Farbe (L., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,3) (G., L.) oder mit nitrosen Gasen (aus  $As_2O_3 + HNO_3$ ) in Eisessig (L., G.) 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-azobenzol (Syst. No. 2092). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 140—150° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3486) (L., G.). —  $KCl_{12}H_5O_{12}N_8$ . Metallglänzende grüne Krystalle (aus Aceton + Alkohol). Schmilzt bei ungefähr 188°; explodiert bei stärkerem Erhitzen. Ziemlich löslich in Aceton mit roter Farbe, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser (L., G.). —  $K_2C_{12}H_4O_{12}N_8$ . Grüne Blättchen. Löslich in Aceton und Wasser mit blauer bis blauvioletter Farbe (L., G.).

**N-Methyl-N'-phenyl-N oder N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, N-Methyl-N'-phenyl-N oder N'-pikryl-hydrazin**  $C_{13}H_{11}O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder



$(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 118) und Pikrylchlorid in Alkohol (KNORR, WEIDEL, *B.* 42, 3527). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 172°.

**N-Isopropyl-N'-phenyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin**, 2'.4'.6'-Trinitro-N-isopropyl-hydrazobenzol  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 5 g Pikrylchlorid, gelöst in 100 g absol. Alkohol, und 6 g  $\alpha$ -Isopropyl-phenylhydrazin (S. 121), verdünnt mit etwas absol. Alkohol (MICHAELIS, *B.* 30, 2819). — Braunrote Nadelchen. F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in wäßr. Natronlauge. Wird von Quecksilberoxyd nicht angegriffen.

**N-Isobutyl-N'-phenyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin**, 2'.4'.6'-Trinitro-N-isobutyl-hydrazobenzol  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 5 g Pikrylchlorid, gelöst in absol. Alkohol, und 6,6 g  $\alpha$ -Isobutyl-phenylhydrazin (S. 121) (*M.*, *B.* 30, 2820). — Rote Nadeln. F: 105°.

**N-Isoamyl-N'-phenyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin**, 2'.4'.6'-Trinitro-N-isoamyl-hydrazobenzol  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ . *B.* Aus Pikrylchlorid, gelöst in absol. Alkohol, und  $\alpha$ -Isoamyl-phenylhydrazin (S. 121) (*M.*, *B.* 30, 2821). — Rote Nadelchen. F: 58°.

**Äthyliden-2.4.6-trinitro-phenylhydrazin**, Acetaldehyd-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon], Acetaldehyd-pikrylhydrazon  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Trinitro-phenylhydrazin mit Acetaldehyd (PURGOTTI, *G.* 24 I, 575). — Braune Blättchen (aus Alkohol). F: 119—120°. Sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Äther, ziemlich in Alkohol und Essigsäure.

**Isopropyliden-2.4.6-trinitro-phenylhydrazin**, Aceton-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon], Aceton-pikrylhydrazon  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von Pikrylhydrazin mit Aceton in alkoholischer (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] 50, 274) oder essigsaurer (PURGOTTI, *G.* 24 I, 579) Lösung. Bei 2—3 stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Dimethylketazin (Bd. I, S. 651) mit einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Pikrylchlorid (CRUSA, *R. A. L.* [5] 16 II, 136; *G.* 37 II, 300). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 125° (P.) unter Zersetzung (Cu., D.), bei 130° (Cr.). Löslich in Alkohol, Äther, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigsäure und Essigester (P.).

**2.4.6-Trinitro-phenylhydrazon des Cyclohexanons**, Pikrylhydrazon des Cyclohexanons  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_{10}$ . *B.* Aus dem Azin des Cyclohexanons (Bd. VII, S. 10) und Pikrylchlorid (CRUSA, *R. A. L.* [5] 18 II, 66). — Rote Nadeln. F: 133°.

**Benzal-2.4.6-trinitro-phenylhydrazin**, Benzaldehyd-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon], Benzaldehyd-pikrylhydrazon  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Aus Pikrylhydrazin, gelöst in heißem Alkohol, und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] 50, 273; vgl. PURGOTTI, *G.* 24 I, 576). Beim Vermischen der konzentrierten alkoholischen Lösungen äquimolekularer Mengen Benzaldazin (Bd. VII, S. 225) und Pikrylchlorid (CRUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] 15 II, 241; *G.* 37 I, 216). — Orangefarbene Nadeln (aus Aceton). F: 267° (Cu., D.), 273—274° (Cr., A.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig, Aceton (Cu., D.).

**2-Nitro-benzaldehyd-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon]**, 2-Nitro-benzaldehyd-pikrylhydrazon  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_6 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) mit Pikrylhydrazin in verd. Essigsäure (PURGOTTI, *G.* 24 I, 576). — Chromgelbe Kryställchen (aus Eisessig). Schmilzt gegen 215° unter Bräunung. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Äther.

**3-Nitro-benzaldehyd-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon]**, 3-Nitro-benzaldehyd-pikrylhydrazon  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_6 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) mit Pikrylhydrazin in essigsaurer Lösung (PURGOTTI, *G.* 24 I, 577). — Citronengelbe Nadelchen (aus Eisessig). F: 250—251°; sehr schwer löslich in Chloroform, Äther und Benzol.

**Cinnamal-2.4.6-trinitro-phenylhydrazin**, Zimtaldehyd-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon], Zimtaldehyd-pikrylhydrazon  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Beim Kochen von Zimtaldehyd mit Pikrylhydrazin in verd. Essigsäure (PURGOTTI, *G.* 24 I, 578). — Rote Kryställchen. Schmilzt bei 200° unter Bräunung.

**2-Nitro-p-chinon-[4-chlor-phenylhydrazon]-(1)-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon]-(4)**  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClO}_6\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ . Vgl. hierzu 3.2'.4'.6'-Tetranitro-4-[4-chlor-phenylhydrazino]-azobenzol  $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , Syst. No. 2188.

**Salicylal-2.4.6-trinitro-phenylhydrazin**, Salicylaldehyd-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon], Salicylaldehyd-pikrylhydrazon  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . *B.* Beim Versetzen von Pikrylhydrazin in verdünnter siedender Essigsäure mit einer



essigsäuren Lösung von Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (PURGOTTI, *G.* **24** I, 576). — Orangegelbe Kryställchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 275° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

**4-Oxy-benzaldehyd-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon], 4-Oxy-benzaldehyd-pikrylhydrazon** (vgl. Bd. VIII, S. 64)  $C_{13}H_5O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Hellrotes Krystallpulver. Schmilzt gegen 284° unter Bräunung; sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol (PURGOTTI, *G.* **24** I, 578).

**N'-Acetyl-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl-pikrylhydrazin**  $C_8H_5O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Pikrylhydrazin in Eisessig (PURGOTTI, *G.* **24** I, 572). Beim Kochen von Pikrylhydrazin mit Essigsäureanhydrid in Eisessig (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 272). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol), grüngelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 210° (P.), 223° (C., D.; LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* **41**, 1295 Anm. 2). Sehr schwer löslich in Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther (P.). Löst sich in Alkalien mit tiefroter Farbe (L., G.).

**Oxalsäure-bis-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazid], Oxalsäure-bis-pikrylhydrazid**  $C_{14}H_5O_{14}N_{10} = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO]_2$ . *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von Pikrylhydrazin und Oxalester in Essigester (PURGOTTI, *G.* **24** I, 573). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Sehr leicht löslich in Essigester und Essigsäure, löslich in Äther und Chloroform, ziemlich in warmem Alkohol und Benzol.

**Acetessigsäureäthylester-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazon], Acetessigsäure-äthylester-pikrylhydrazon**  $C_{12}H_{13}O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Pikrylhydrazin und überschüssigem Acetessigester auf dem Wasserbade (PURGOTTI, *G.* **24** I, 580). — Goldgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 115°. Sehr schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform.

**$\alpha$ -[ $\alpha$ -Phenyl-hydrazino]- $\beta$ -[ $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -pikryl-hydrazino]-äthan**  $C_{20}H_{19}O_6N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$ . *B.* Neben  $\alpha,\beta$ -Bis-[ $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -pikryl-hydrazino]-äthan (s. u.) aus  $\alpha,\alpha'$ -Äthylen-bis-phenylhydrazin (S. 410) und Pikrylchlorid in kalter alkoholischer Lösung (HISCHMANN, *A.* **310**, 161, 162). — Rotbraunes Krystallpulver (aus Alkohol und Essigester). F: 152°. Unlöslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in heißem Alkohol. —  $C_{20}H_{19}O_6N_7 + HCl + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Orangerote Krystalle. F: 165—166° (Zers.). —  $C_{20}H_{19}O_6N_7 + H_2SO_4$ . Blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128°. —  $C_{20}H_{19}O_6N_7 + HNO_3$ . Gelbrote Nadelchen. F: 120—121°.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[ $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -pikryl-hydrazino]-äthan, N $\alpha$ N $\alpha'$ -Diphenyl-N $\beta$ N $\beta'$ -dipikryl-äthylendipikrylhydrazin**  $C_{26}H_{30}O_{12}N_{10} = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2]_2$ . *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Ziegelrotes Krystallpulver (aus Essigester). Schmilzt bei 202,5° unter Schwärzung und Aufschäumen; unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol (HISCHMANN, *A.* **310**, 161).

## 2. Hydrazine $C_7H_{10}N_2$

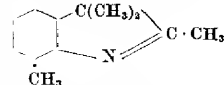
1. **2-Hydrazino-1-methyl-benzol, 2-Hydrazino-toluol, o-Tolyldiazin**  $C_7H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Wird analog dem Phenylhydrazin (S. 67) erhalten durch folgeweise Behandlung von o-Toluoldiazoniumchlorid mit Natriumsulfit  $Na_2SO_3$ , mit Zinkstaub und Essigsäure und schließlich mit Salzsäure (BÖSLER, *A.* **212**, 338; vgl. E. FISCHER, *A.* **190**, 78). Aus o-Toluoldiazoniumchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure (GALLINEK, v. RICHTER, *B.* **18**, 3175). — Nadeln. F: 56° (B.), 59° (GA., v. RI.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Ligroin (B.). — Wird durch Sauerstoff in Gegenwart von Alkali hauptsächlich zu Toluol und Stickstoff oxydiert; ähnlich ist die Wirkung von oxydierenden Metalloxyden, Permanganaten und Chromaten (CHATTAWAY, *Soc.* **91**, 1330; **93**, 270). Beim Eintropfen von Brom in ein Gemisch von o-Tolyldiazin und Salzsäure (D: 1,19) bei 0° entstehen 5-Brom-2-hydrazino-toluol und 5-Brom-toluol-diazoniumsalz-(2) (MICHAELIS, *B.* **26**, 2192). Läßt sich durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge und Ansäuern mit verd. Salzsäure in 3-o-Tolyl-2.5-dithion-1.3.4-thiadiazolidin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} NH \text{---} SC \text{---} S \text{---} CS$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N \text{---} SC \text{---} S \text{---} C \cdot SH$  (Syst. No. 4560) überführen (BUSCH, MÜNKER, *J. pr.* [2] **60**, 212). — Giftwirkung: GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 291. —  $C_7H_{10}N_2 + HCl + H_2O$  (B.). Tafeln (GA., v. RI.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.).  $C_7H_{10}N_2 + HNO_3$ . Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (B.). —  $C_7H_{10}N_2 + H_3PO_4$ . Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 279).

**N-Phenyl-N'-o-tolyl-hydrazin,  $\beta$ -Phenyl-o-tolylhydrazin, 2-Methyl-hydrazobenzol**  $C_{13}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub und Natronlauge auf 2-Methyl-azobenzol (Syst. No. 2094) in alkoh. Lösung (BAYER & Co., Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 52839; *Frdl.* 2, 422; vgl. JACOBSON, LISCHKE, *B.* 28, 2544). — Blättchen (aus Alkohol). F: 101—102°; leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser (B. & Co., A.-G. f. A.). — Geht bei der Einw. von konz. Salzsäure in 3-Methyl-benzidin (Bd. XIII, S. 247) über (B. & Co., A.-G. f. A.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 150—160° N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 806) (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* 36, 3848).

**N,N'-Di-o-tolyl-hydrazin, 2,2'-Dimethyl-hydrazobenzol, o,o'-Hydrazotoluol**  $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Elektrolyse einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318) in Gegenwart von Natriumacetat (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* 5, 110; WÜLFING, D. R. P. 100234; *C.* 1899 I, 720). Aus o,o'-Azotoluol (Syst. No. 2094) durch Zinkstaub und Alkali in siedendem Alkohol (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] 65, 117). Beim Behandeln von 2-Nitro-toluol (POSEJECHOW, *Ж.* 19, 412) oder von o,o'-Azotoluol (PETRIJEV, *Z.* 1870, 265; Po.) mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung. — Blättchen (aus Alkohol). F: 165° (PE., *B.* 6, 557; BIEHRINGER, BUSCH, *B.* 35, 1968 Anm.; RA., RÜ.), 162° (VAN LOON, *Chemisch Weekblad* 5, 691; *C.* 1908 II, 1169), 161° (Po.). Sehr wenig löslich in verd. Alkohol, löslich in Äther und Benzol (Po.). — Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in o-Toluidin und o,o'-Azotoluol (Po.). Wird langsam schon an der Luft, schnell beim Einleiten von nitrosen Gasen zu o,o'-Azotoluol oxydiert (Po.). Leitet man Chlormonoxyd  $Cl_2O$  in eine äther. Lösung von o,o'-Hydrazotoluol, so entsteht 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl (o-Tolidin, Bd. XIII, S. 256) neben anderen Produkten (PE., *B.* 6, 557). o,o'-Hydrazotoluol gibt bei der Einw. von Salzsäure 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl (PE., *Z.* 1870, 265; G. SCHULTZ, *B.* 17, 467; NOELTING, WERNER, *B.* 23, 3253; v. L.); daneben entstehen je nach den Bedingungen 2,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 256) (N., WE.), o-Toluidin und o,o'-Azotoluol (N., WE.; v. L.). Liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Druckrohr auf 120—130° o,o'-Azotoluol und o-Toluidin (BIEH., BU., *B.* 36, 340). Reagiert mit Formaldehyd in alkoh. Lösung unter Bildung von 1.2.4.5-Tetra-o-tolyl-1.2.4.5-tetrazin-hexahydrid (Syst. No. 4011) (RA., RÜ.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 150° N,N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 807) (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* 36, 3847).

**[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-o-tolylhydrazin**  $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$  s. 499.

**Methylisopropylketon-o-tolylhydrazon**  $C_{12}H_{15}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Methylisopropylketon (Bd. I, S. 682) mit o-Tolylhydrazin auf dem Wasserbad (PLANGGER, *M.* 26, 833). —  $Kp_{20}$ : 154—158°. — Gibt mit alkoh. Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol 2.3.3.7-Tetramethyl-indolenin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3073).



**[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-o-tolylhydrazin**  $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$ , s. S. 500.

**Benzal-o-tolylhydrazin, Benzaldehyd-o-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzaldoxim und o-Tolylhydrazin (REUTT, PAWLEWSKI, *C.* 1903 II, 1432). Aus Benzaldehyd und salzsaurem o-Tolylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 561, 562). — Gelbe Blättchen. F: 100—102° (R., PAW.), 102° (PAD., G.). Färbt sich am Licht rot unter Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 80—83° (R., PAW.; vgl. aber PAD., G.).

**p-Toluylaldehyd-o-tolylhydrazon**  $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) und salzsaurem o-Tolylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 561, 563). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 109°; rötet sich an der Luft (PAD., G.).

**Cuminal-o-tolylhydrazin, Cuminal-o-tolylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 318)  $C_{17}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 91°; verändert sich an der Luft (PAD., G., *R. A. L.* [5] 18 II, 563).

**Cinnamal-o-tolylhydrazin, Zimtaldehyd-o-tolylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 348)  $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : C_6H_5$ . Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 118° (PAD., G., *R. A. L.* [5] 18 II, 563).

**Diacetyl-mono-o-tolylhydrazon**  $C_{11}H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methylacetylaceton (Bd. I, S. 791) in essigsaurer Lösung und o-Toluoldiazoniumchlorid (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 338). — Hellgelbe Krystalle. F: 130—131°.

**Diacetyl-oxim-o-tolylhydrazon**  $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(N : OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diacetylmonoxim (Bd. I, S. 772) und o-Tolylhydrazin (PONZIO, *G.* 31 II, 415).

— Schwach gelbliche Prismen. F: 175°. Löslich in Chloroform und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und in Benzol, unlöslich in Petroläther.

**Diacetyl-bis-o-tolylhydrazon, Diacetyl-o-tolylsazon**  $C_{16}H_{22}N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) - ]_2$ . B. Beim Erhitzen von Diacetyl (Bd. I, S. 769), salzsaurem o-Tolylhydrazin und Natriumacetat in wäbr. Lösung (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 224). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure-o-tolylhydrazon (S. 502) auf Schmelztemperatur (J., K.). — Gelbes Krystallpulver. F: 198°. Schwer löslich in Alkohol.

**3-o-Tolylhydrazon des Pentandions-(2.3),  $\beta$ -Oxo- $\gamma$ -o-tolylhydrazono-pentan**  $C_{12}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylacetylaceton (Bd. I, S. 794) in essigsaurer Lösung und o-Toluoldiazoniumchlorid (FAVREL, Bl. [3] 27, 342). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 58–60°.

**p-Chinon-mono-o-tolylhydrazon**  $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**Methyl-chinon-mono-o-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Oxy-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Toluchinon-imid-o-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : NH$ . Vgl. hierzu 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol und 4-Amino-2.2'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2173.

**Toluchinon-[o-tolylhydrazon]-(4)-benzalhydrazon-(1)<sup>1</sup>**  $C_{21}H_{20}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N : N : CH \cdot C_6H_5$  und analoge Verbindungen. Vgl. hierzu 4'-Benzalhydrazino-2.3'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  und analoge Verbindungen, Syst. No. 2188.

**Toluchinon-sulfohydrazon-(1)-[o-tolylhydrazon]-(4)<sup>1</sup>**  $C_{14}H_{16}O_3N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N : NH \cdot SO_3H$ . Vgl. hierzu 4'-[ $\beta$ -Sulfohydrazino]-2.3'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ , Syst. No. 2188.

**Naphthochinon-mono-o-tolylhydrazon**  $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu die Artikel o-Toluolazo-naphthol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2119, 2120.

**Naphthochinon-imid-o-tolylhydrazon**  $C_{17}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : NH$ . Vgl. hierzu 4-o-Toluolazo-naphthylamin-(1) und 1-o-Toluolazo-naphthylamin-(2)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2180 bzw. 2181.

**1.3.4-Trioxo-2-o-tolylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bzw. 3-o-Toluolazo-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bzw. 3-o-Toluolazo-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**

$C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CO \end{matrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot \ddot{O} \cdot OH \end{matrix}$  bzw.

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) : C : N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagdown CO - CO \end{matrix}$ . B. Entsteht beim Versetzen einer schwach essigsauren

Lösung der Natriumverbindung des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) bzw. 4-Oxy-naphthochinons-(1.2) (Bd. VIII, S. 300) mit einer überschüssigen Natriumacetat enthaltenden Lösung von o-Toluoldiazoniumchlorid (KEHRMANN, GOLDENBERG, B. 30, 2128). — Granatrote, blau metallischglänzende Nadelchen (aus Eisessig). F: 205°. —  $NH_4C_{17}H_{11}O_3N_2$ . Dunkelrote Nadeln. Zersetzt sich bei 198°.

**Monoxim**  $C_{17}H_{13}O_3N_3 = C_{10}H_4(O)_2(N \cdot OH) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Durch Zusatz einer alkal. Hydroxylaminlösung zu einer Lösung von 1.3.4-Trioxo-2-o-tolylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (s. o.) in sehr verd. Natronlauge (K., G., B. 30, 2127, 2128). — Orange gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 210–212°.

**Salicylal-o-tolylhydrazin, Salicylaldehyd-o-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und o-Tolylhydrazin in heißer alkoholischer Lösung (AUWERS, A. 365, 320). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 110–111°. Leicht löslich, außer in Ligroin und Petroläther. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

**2-Acetoxy-benzaldehyd-o-tolylhydrazon, Acetylsalicylaldehyd-o-tolylhydrazon**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Salicylaldehyd-o-tolylhydrazon und Acetylchlorid in Pyridin bei 0° (Ac., A. 365, 320). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111,5°. Lagert sich in siedendem Eisessig in Salicylaldehyd-[acetyl-o-tolylhydrazon] (S. 499) um.

<sup>1</sup>) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-o-tolylhydrazon**, Benzoylsalicylaldehyd-o-tolylhydrazon  $C_{21}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) und o-Tolylhydrazin in Alkohol (AUWERS, *A.* 365, 315, 321). — Gelbliche Nadeln. *F.*: 157—158°. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Ligroin, Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Petroläther. — Lagert sich in siedendem Eisessig in Salicylaldehyd-[benzoyl-o-tolylhydrazon] (S. 500) um.

**Anisal-o-tolylhydrazin**, Anisaldehyd-o-tolylhydrazon  $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und salzsaurem o-Tolylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 561, 563). — Weiße Schuppen (aus Alkohol). *F.*: 94°. Sehr veränderlich an der Luft.

**Oxy-chinon-mono-o-tolylhydrazon**  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu 2'-4'-Dioxy-2-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**Oxy-methyl-chinon-mono-o-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(OH) : O$ . Vgl. hierzu 4,6-Dioxy-2,2'-dimethyl-azobenzol(?)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**6-Methoxy-4-propenyl-o-chinon-[o-tolylhydrazon]-(2)**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 6'-Oxy-5'-methoxy-2-methyl-3'-propenyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_2(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[o-tolylhydrazon]-(2)**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 6'-Oxy-5'-methoxy-2-methyl-3'-allyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_2(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**Oxy-methoxy-benzoyl-chinon-mono-o-tolylhydrazon**  $C_{21}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H(CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CH_3)(OH) : O$ . Vgl. hierzu o-Toluolazocotin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H(CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2137.

**[d-Glykosen]-bis-o-tolylhydrazon**, o-Tolyl-d-glykosazon  $C_{20}H_{26}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin und d-Glykose (RASCHEN, *A.* 239, 229). — Schmilzt bei 201° unter Gasentwicklung.

**3,5-Bis-o-tolylhydrazon des 1-[β-(4-Oxy-phenyl)-propionyl]-cyclohexen-(1)-ol-(2)-tetrons-(3,4,5,6)**  $C_{26}H_{26}O_8N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N)_2 C_6(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)(OH)(O)_2$ . Vgl. hierzu Bis-o-toluolazo-phloretin  $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N)_2 C_6(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)(OH)_3$ , Syst. No. 2137.

**N'-Formyl-N-o-tolyl-hydrazin**, β-Formyl-o-tolylhydrazin  $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Formamid beim Erhitzen (RUHEMANN, *Soc.* 57, 54; GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1078) oder in Gegenwart von Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (HIRST, COHEN, *Soc.* 67, 830). — Tafeln (aus Wasser). *F.*: 119° (Hr., C.), 120° (R.).

**N'-Formyl-N.N-di-o-tolyl-hydrazin**  $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Beim Kochen von β-Formyl-o-tolylhydrazin mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (G., J., Hö., *B.* 25, 1078). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 139°.

**Salicylaldehyd-[acetyl-o-tolylhydrazon]**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen des Acetylsalicylaldehyd-o-tolylhydrazons (S. 498) mit Eisessig (AUWERS, *A.* 365, 318, 320). — Weiße Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 121—122°. Leicht löslich.

**N'-Acetyl-N-o-tolyl-hydrazin**, β-Acetyl-o-tolylhydrazin  $C_8H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von o-Tolylhydrazin mit der doppelten Gewichtsmenge Eisessig (G., J., Hö., *B.* 25, 1078). — Blättchen (aus Wasser). *F.*: 104°.

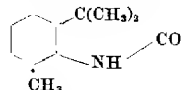
**N'-Acetyl-N.N-di-o-tolyl-hydrazin**  $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von β-Acetyl-o-tolylhydrazin mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (G., J., Hö., *B.* 25, 1078). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 191°.

**[α-Nitro-äthyliden]-o-tolylhydrazin** (o-Toluolazo-nitroäthan)  $C_8H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_2$ . *B.* Aus o-Toluoldiazoniumnitrat und dem Kaliumsalz des Nitroäthans (Bd. I, S. 99) in Wasser (BARBIERI, *B.* 9, 388; vgl. V. MEYER, *B.* 9, 384). — Orangefarbene Nadeln. *F.*: 87—88° (B.). —  $NaC_8H_{10}O_2N_3$ . Goldglänzende Flitter; sehr schwer löslich in Wasser (B.).

**N'-Propionyl-N-o-tolyl-hydrazin**, β-Propionyl-o-tolylhydrazin  $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kochen von Propionsäure und o-Tolylhydrazin (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1079). — Tafeln (aus Wasser). *F.*: 83—84°.

**N'-Propionyl-N.N-di-o-tolyl-hydrazin**  $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von β-Propionyl-o-tolylhydrazin mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (G., J., Hö., *B.* 25, 1079). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 167°.

**N'-Isobutyryl-N-o-tolyl-hydrazin,  $\beta$ -Isobutyryl-o-tolylhydrazin**  $C_{11}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Isobuttersäure bei 130° (BRUNNER, *M.* 27, 1183). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). *F.* 93°. — Beim Erwärmen mit frisch gebranntem Kalk auf 190—200° entsteht 3.3.7-Trimethyl-indolinon-(2) (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 3183).



**[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-o-tolylhydrazin ( $\gamma$ -o-Toluolazo- $\gamma$ -nitro- $\alpha$ -propylen)**  $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des  $\gamma$ -Nitro- $\alpha$ -propylens (Bd. I, S. 203) und o-Toluoldiazoniumsulfat in Gegenwart von Natriumacetat (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 25, 1705). — Rotgelbe Nadeln. *F.* 85,5°.

**Salicylaldehyd-[benzoyl-o-tolylhydrazon]**  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen des Benzoylsalicylaldehyd-o-tolylhydrazons (S. 499) mit Eisessig (AUWERS, *A.* 365, 321). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). *F.* 184°.

**N'-Benzoyl-N-o-tolyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl-o-tolylhydrazin**  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Benzoylchlorid in äther. Lösung (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* 25, 1079). — Nadeln. *F.* 180°.

**N'-Benzoyl-N.N'-di-o-tolyl-hydrazin**  $C_{21}H_{20}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Benzoyl-o-tolylhydrazin mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (G., J., HÖ., *B.* 25, 1079). — Nadeln. *F.* 209°.

**N-Benzoyl-N.N'-di-o-tolyl-hydrazin, 2,2'-Dimethyl-N-benzoyl-hydrazobenzol, N-Benzoyl-o.o'-hydrazotoluol**  $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man gießt 20 g Benzoylchlorid in 30 g trocknes Pyridin, setzt, ohne zu kühlen, 21 g o.o'-Hydrazotoluol zu, läßt einige Stunden, ohne zu kühlen, in verschlossener Flasche stehen und gießt in viel Wasser (FREUNDLER, *C. r.* 136, 1555; *Bl.* [3] 29, 825). — Prismen (aus Alkohol). *F.* 123,5—124°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Ligroin.

**N-p-Toluy-l-N.N'-di-o-tolyl-hydrazin, 2,2'-Dimethyl-N-p-toluy-l-hydrazobenzol, N-p-Toluy-l-o.o'-hydrazotoluol**  $C_{22}H_{22}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man löst 17 g o.o'-Hydrazotoluol in der Mischung von 25 g Pyridin und 18 g p-Toluy-lchlorid und behandelt nach 24-stdg. Stehen in der Kälte mit Wasser (FR., *C. r.* 137, 712; *Bl.* [3] 31, 625). — Prismen (aus Alkohol). *F.* 132°.

**N-Benzoyl-N'-p-toluy-l-N.N'-di-o-tolyl-hydrazin, 2,2'-Dimethyl-N-benzoyl-N'-p-toluy-l-hydrazobenzol, N-Benzoyl-N'-p-toluy-l-o.o'-hydrazotoluol**  $C_{29}H_{26}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-Benzoyl-o.o'-hydrazotoluol, p-Toluy-lchlorid und Pyridin in der Hitze (FR., *C. r.* 137, 712; *Bl.* [3] 31, 625). Aus N-p-Toluy-l-o.o'-hydrazotoluol und Benzoylchlorid in analoger Weise (FR.). — Prismen (aus Alkohol). *F.* 182°.

**o-Tolylhydrazono-chloressigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester-[chlorid-o-tolylhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) in Gegenwart von Natriumacetat (FAVREL, *C. r.* 134, 1313). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.* 74—75°.

**4-Phenyl-2-o-tolyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Dithiokohlensäure-dimethylester-[4-phenyl-2-o-tolyl-semicarbazons] (S. 501) mit Alkohol und 20%iger Schwefelsäure (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1370). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig; leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Isomerisiert sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 175° partiell zu 4-Phenyl-1-o-tolyl-semicarbazid (S. 501).

**4-Phenyl-2-o-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Phenylsenföhl in Alkohol in Gegenwart von Eisessig (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4609). — Blättchen. Schmilzt bei 124°, erstarrt dann und schmilzt wieder gegen 147°. — Lagert sich gegen 150° unter teilweiser Zersetzung in 4-Phenyl-1-o-tolyl-thiosemicarbazid (S. 501) um.

**4-Phenyl-2-o-tolyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-[4-phenyl-2-o-tolyl-semicarbazon]**  $C_{21}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erwärmen von 4-Phenyl-2-o-tolyl-semicarbazid mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1371). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F.* 118°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

**1-o-Tolyl-semicarbazid**  $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von salzsaurem o-Tolylhydrazin mit 2 Mol.-Gew. Harnstoff auf 160° (PINNER, *B.* 21, 1221). — Nadeln. *F.* 159—160°. Unlöslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht löslich in Wasser.

**4-Phenyl-1-o-tolyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* In geringer Menge durch 1-stdg. Erhitzen von 4-Phenyl-2-o-tolyl-semicarbazid (S. 500) im geschlossenen Rohre auf 175° (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1371). Aus o-Tolylhydrazin und Phenylisocyanat (B., F.). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 142°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

**1.4-Di-o-tolyl-semicarbazid**  $C_{15}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin und o-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 812) in Äther (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 31). — Nadeln. F: 249°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig.

**o-Toluidino-guanidin**  $C_8H_{12}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  bezw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH_2)_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 25–30-stdg. Kochen von salzsaurem o-Tolylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Cyanamid und Alkohol (PELLIZZARI, CUNEO, *G.* **24** I, 455). Entsteht auch durch Erhitzen von salzsaurem o-Tolylhydrazin mit Guanidincarbonat auf 150° (P., C.). —  $C_8H_{12}N_4 + HCl$ . Prismen. F: 212°. —  $C_8H_{12}N_4 + HNO_3$ . Nadelchen. F: 206,5°. — Pikrat  $C_8H_{12}N_4 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 206°. —  $2 C_8H_{12}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Gelbe Nadeln.

**4-Methyl-1-o-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_9H_{13}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Methylsenfö (Bd. IV, S. 77) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1085). — F: 158–159°.

**4-Äthyl-1-o-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{10}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthylsenfö (Bd. IV, S. 123) und o-Tolylhydrazin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **57**, 262; MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1085). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129–130° (D.), 130° bis 131° (M.).

**4-Allyl-1-o-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{11}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Allylsenfö (Bd. IV, S. 214) unter Kühlen (AVENARIUS, *B.* **24**, 268). — Nadeln. F: 105°.

**4-Phenyl-1-o-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) und o-Tolylhydrazin (DIXON, *Soc.* **57**, 259; MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1085). In geringer Menge durch Erhitzen von 4-Phenyl-2-o-tolyl-thiosemicarbazid (S. 500) auf etwa 150° (BUSCH, REINHARDT, *B.* **42**, 4609). — Prismen (aus Alkohol). F: 146–147° (M.), 145–146° (D.). Mäßig löslich in kaltem Alkohol (D.).

**1.4-Di-o-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen der alkoh. Lösungen von o-Tolylsenfö (Bd. XII, S. 813) und o-Tolylhydrazin (DIXON, *Soc.* **61**, 1017). — Oktaeder (aus Alkohol). F: 148–149° (Zers.). Unlöslich in Wasser.

**1-o-Tolyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Tolylsenfö (Bd. XII, S. 956) und o-Tolylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (DIXON, *Soc.* **61**, 1016). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 141–142° unter Zersetzung.

**1-o-Tolyl-4-a-naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{16}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin und a-Naphthylsenfö (Bd. XII, S. 1244) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1086). — F: 176°.

**1.5-Di-o-tolyl-thiocarbohydrazid**  $C_{15}H_{18}N_4S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH)_2CS$ . *B.* Beim Erhitzen des o-Tolylhydrazinsalzes der o-Tolylhydrazin-β-dithiocarbonsäure auf 90° (FREUND WOLF, *B.* **24**, 4201). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 129° bis 130°.

**o-Tolylhydrazin-β-dithiocarbonsäure, ω-o-Tolyl-dithiocarbazinsäure**  $C_8H_{10}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2H$ . *B.* Das o-Tolylhydrazinsalz entsteht beim allmählichen Versetzen der äther. Lösung von o-Tolylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff (FREUND, WOLF, *B.* **24**, 4200). — o-Tolylhydrazinsalz  $C_8H_{10}N_2S_2 + C_7H_{10}N_2$ . Tafeln. Zersetzt sich bei 82°. Unbeständig.

**Methylester**  $C_9H_{13}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man löst o-Tolylhydrazin in Alkohol, gibt unter Kühlen Schwefelkohlenstoff und gleich darauf Ätzkali in wenig Wasser gelöst hinzu; alsdann versetzt man mit Methyljodid (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

**o-Tolylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-dithiocarbonsäuremethylester, 4-Phenyl-2-o-tolyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester**  $C_{16}H_{17}ON_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von o-Tolylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-methylester (s. o.) und Phenylisocyanat in Benzol (B., F., *B.* **36**, 1370). — Nadeln (aus Benzol durch Gasolin). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol.

**Dithiokohlensäure-dimethylester-[4-phenyl-2-o-tolyl-semicarbazid]**  $C_{17}H_{19}ON_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus o-Tolylhydrazin-α-carbonsäureanilid-

$\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester (S. 501) in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Methyljodid (B., F., B. 36, 1370). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

$\alpha$ -[ $\beta$ -o-Tolyl-hydrazino]-propionsäure  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Brenztraubensäure-o-tolylhydrazon (s. u.) mit Natriumamalgam (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 214). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 143°.

o-Tolylhydrazon des Glyoxylsäure-amids  $C_9H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von Mesoxalsäure-äthylester-nitril-o-tolylhydrazon (S. 503) mit wäbr. Kalilauge (WEISSBACH, J. pr. [2] 67, 410). — Schwach gelbliche Blättchen. F: 186°. — Gibt mit salpetriger Säure in Eisessig das N-Nitroso-o-tolylhydrazon des Glyoxylsäure-amids (S. 504).

o-Tolylhydrazono-chloressigsäure-äthylester  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. S. 500.

Brenztraubensäure-o-tolylhydrazon  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Versetzen einer wäbr. Lösung von salzsaurem o-Tolylhydrazin mit Brenztraubensäure (RASCHEN, A. 239, 228). Der Äthylester entsteht aus der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 679) und o-Toluoldiazoniumchlorid in wäbrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung; man verseift den Ester mit alkoh. Kalilauge (JAPP, KLINGEMANN, A. 247, 213). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 156° (J., K.), 158—159° (R.) unter Gasentwicklung. — Wird von Natriumamalgam zu  $\alpha$ -[ $\beta$ -o-Tolyl-hydrazino]-propionsäure (s. o.) reduziert (J., K.).

Äthylester  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Brenztraubensäure-o-tolylhydrazon durch Kochen mit Alkohol unter Zusatz von konz. Schwefelsäure (RASCHEN, A. 239, 224, 228). Eine weitere Bildung siehe im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 61—62° (R.).

Nitril, Acetylcyanid-o-tolylhydrazon  $C_{10}H_{11}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid auf Methylmalonsäure-äthylester-nitril (Bd. II, S. 630) in alkalischer oder essigsaurer Lösung (FAVREL, C. r. 132, 984; Bl. [3] 27, 197). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131—132°.

Propionylameisensäure-o-tolylhydrazon  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einwirkung von o-Toluol-diazoniumchlorid auf Äthylmalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 644) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat und Versetzen des hierbei entstandenen Äthylesters durch verdünnte Natronlauge (FAVREL, Bl. [3] 27, 328). — F: 156°.

Nitril, Propionylecyanid-o-tolylhydrazon  $C_{11}H_{13}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CN$ . B. Man gibt zu o-Toluoldiazoniumchloridlösung  $\alpha$ -Cyan-buttersäure-äthylester (Bd. II, S. 645), macht mit Natronlauge alkalisch und läßt einige Stunden stehen (FAVREL, C. r. 132, 985; Bl. [3] 27, 199). — Gelbe Krystalle. F: 114—115°.

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -o-tolylhydrazono-buttersäure (o-Toluolazo-acetessigsäure)  $C_{11}H_{13}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Wird neben 1-o-Tolyl-5-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3647) und 4-o-Toluolazo-1-o-tolyl-5-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3784) erhalten, wenn man auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Phenacyl-acetessigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 820) in Alkohol o-Toluoldiazoniumchloridlösung unter Kühlung einwirken läßt und das erhaltene Estergemisch in heißem Alkohol mit konz. Natronlauge verseift; beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -o-tolylhydrazono-buttersäure aus; man zerlegt das Salz mit Salzsäure (BISCHLER, B. 26, 1884). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 135°.

Äthylester  $C_{13}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Acetessigester und o-Toluoldiazoniumchlorid in wäbrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat bei niedriger Temperatur (BÜLOW, SCHAUB, B. 41, 2359). — Citronengelbe Nadeln. F: 67°.

$\alpha$ -o-Tolylhydrazono- $\beta$ -benzoylhydrazono-buttersäure-äthylester  $C_{20}H_{22}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C : (N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -o-tolylhydrazono-buttersäure-äthylester (s. o.) und Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) in Eisessig (BÜLOW, SCHAUB, B. 41, 2360). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 145—149° unter Bildung des 1-Benzoyl-5-oxo-4-o-tolylhydrazono-3-methyl-pyrazolins

$C_6H_5 \cdot CO \cdot N \begin{array}{l} \nearrow N = C \cdot CH_3 \\ \searrow CO - C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$  (Syst. No. 3588); die gleiche Verbindung entsteht beim Kochen des Esters mit Lösungsmitteln, z. B. Alkohol.

$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -o-tolylhydrazono-buttersäure-methylester  $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Bei der Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid

auf den nicht näher beschriebenen  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure-methylester in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (FAVREL, *C. r.* 145, 195). — Nadeln. F: 158—159°.

$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -o-tolylhydrazono-buttersäure-äthylester  $C_{13}H_{15}O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Bei der Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid-lösung auf  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (F., *C. r.* 145, 195). — Gelbe Nadeln. F: 121—122°. Schwer löslich in Alkohol.

$\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -o-tolylhydrazono-buttersäure-methylester  $C_{13}H_{13}O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Br$ . *B.* Bei der Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid auf  $\gamma$ -Brom-acetessigsäure-methylester in Gegenwart von Natriumacetat (F., *Bl.* [4] 1, 1240). — F: 139—140°.

$\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -o-tolylhydrazono-buttersäure-äthylester  $C_{13}H_{15}O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Br$ . *B.* Bei der Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid auf  $\gamma$ -Brom-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumacetat (F., *Bl.* [4] 1, 1240). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108—110°.

Chinon-carbonsäure-mono-o-tolylhydrazon  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Oxy-methyl-azobenzol-carbonsäure  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_3(CO_2H) : OH$ , Syst. No. 2143.

Toluchinon-carbonsäure-mono-o-tolylhydrazon  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3)(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu Oxy-dimethyl-azobenzol-carbonsäure  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_3(CH_3)(CO_2H) : OH$ , Syst. No. 2143.

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -o-tolylhydrazono- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (o-Toluolazobenzoylessigsäure-äthylester)  $C_{18}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzoylacetessigester (Bd. X, S. 817) oder aus Benzoylessigsäureäthylester (Bd. X, S. 674) und o-Toluoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, HALLER, *B.* 35, 926). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). F: 86°.

Mesoxalsäure-dimethylester-o-tolylhydrazon (o-Toluolazomalonsäure-dimethylester)  $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Malonsäure-dimethylester in verdünnter alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4178). — Dunkelgelbe Nadelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 75—76°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Äther; schwer in verd. Alkalien mit gelber Farbe.

Mesoxalsäure-mononitril-o-tolylhydrazon (o-Toluolazocyanessigsäure)  $C_{10}H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von Mesoxalsäure-äthylester-nitril-o-tolylhydrazon mit alkoh. Kali (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] 49, 345). — F: 173° (Zers.). —  $KC_{10}H_8O_2N_3$ . Gelbe Nadeln. —  $AgC_{10}H_8O_2N_3$ .

Mesoxalsäure-methylester-nitril-o-tolylhydrazon (o-Toluolazo-cyanessigsäure-methylester)  $C_{11}H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und o-Toluoldiazoniumchlorid (HALLER, *C. r.* 106, 1172). — Nadeln. F: 167,2°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Benzol, Äther; löslich in kaustischem Alkali.

Mesoxalsäure-äthylester-nitril-o-tolylhydrazon (o-Toluolazo-cyanessigsäure-äthylester)  $C_{12}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von Cyanessigsäureäthylester mit Natriumacetat und o-Toluoldiazoniumchloridlösung; man führt das Reaktionsprodukt durch Behandeln mit alkoh. Kali in ein Kaliumsalz  $KC_{12}H_{11}O_2N_3$  (s. u.) über und zerlegt dieses in wäßr. Lösung durch kalte verdünnte Mineralsäure oder Essigsäure (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] 49, 343, 344). — Gelbe Rhomboeder (aus Äther). F: 85°; 100 Tle. der Lösung in Benzol enthalten bei 100° 24,57 Tle. Substanz; sehr leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin (K.). — Geht beim Erhitzen auf 90—100° in die  $\beta$ -Form über (K.). Liefert bei Einw. von Acetylchlorid keine Acetylprodukte, sondern die  $\beta$ -Form (WEISSBACH, *J. pr.* [2] 67, 408).

Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von Cyanessigsäureäthylester mit Natriumacetat und o-Toluoldiazoniumchloridlösung; man führt das Reaktionsprodukt durch Behandeln mit alkoh. Kali in ein Kaliumsalz  $KC_{12}H_{12}O_2N_3$  (s. u.) über und zerlegt dieses in wäßr. Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] 49, 343, 344). Beim Erhitzen der  $\alpha$ -Form auf 90—100° oder beim Kochen derselben mit Alkohol (K., *J. pr.* [2] 49, 344). Beim Erhitzen der  $\alpha$ -Form mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (WEISSBACH, *J. pr.* [2] 67, 408). — Gelbe Nadeln. F: 134° (W.), 133° (K.), 125,8° (HALLER, *C. r.* 106, 1173). 100 Tle. der Lösung in Benzol enthalten bei 19° 5,7 Tle. Substanz (K.).

Salze: K., *J. pr.* [2] 49, 344.  $KC_{12}H_{12}O_2N_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). —  $AgC_{12}H_{12}O_2N_3$ .



**o-Tolyldiazon des 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)·[oxalylsäure-(3)-amids]**  $C_{18}H_{25}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2) \cdot HC \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$

*B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 4-o-Toluolazo-3-cyan-campher (Syst. No. 2146) mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali (MINGUIN, *A. ch.* [6] **30**, 544; [7] **2**, 414). — Gelb, amorph. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. —  $NaC_{18}H_{24}O_3N_3$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol).  $AgC_8H_{24}O_3N_3$ . Gelber Niederschlag.

**Oxo-o-tolyldiazono-bernsteinsäure-monoäthylester, Dioxobernsteinsäure-monoäthylester-mono-o-tolyldiazon (o-Toluolazo-oxalelessigsäure-monoäthylester)**  $C_{13}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. PROFITLICH, Dissertation [Bonn 1906], S. 29. — *B.* Man gibt zu 3,1 g Dioxobernsteinsäure-diäthylester-mono-o-tolyldiazon (s. u.) tropfenweise unter Kühlung 10 ccm Natriumäthylatlösung, erhalten durch Auflösen von 0,23 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol, verdünnt die erhaltene Lösung mit 90 ccm Wasser und fügt dann allmählich unter Kühlung 6 ccm n-Salzsäure hinzu; man filtriert die ausgeschiedenen Nadeln ab und neutralisiert das Filtrat durch Zutropfen von Salzsäure; der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und aus Chloroform umkristallisiert (PROFITLICH, Diss. S. 30; vgl. RABISCHONG, *Bl.* [3] **31**, 82). — Nadeln (aus Chloroform). F: 155–156° (R.), 155° (Zers.) (P.).

**Oxo-o-tolyldiazono-bernsteinsäure-diäthylester, Dioxobernsteinsäure-diäthylester-mono-o-tolyldiazon (o-Toluolazo-oxalelessigsäure-diäthylester)**  $C_{15}H_{18}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid auf Oxalessigsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (RABISCHONG, *Bl.* [3] **31**, 81). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 86–87°. Löslich in wäbr. Natronlauge und Sodalösung. Färbt sich mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure violett.

**Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6)-[o-tolyldiazon]-(1)**  $C_{17}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6(SO_3H)_2 : O$ . Vgl. hierzu 1-o-Toluolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_{10}H_6(SO_3H) \cdot OH$ , Syst. No. 2160.

**Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-mono-o-tolyldiazon**  $C_{17}H_{14}O_7N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_4(SO_3H)_2 : O$ . Vgl. hierzu 1-o-Toluolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) und 1-o-Toluolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_{10}H_4(SO_3H)_2 \cdot OH$ , Syst. No. 2160.

**4-Dimethylamino-o-chinon-[o-tolyldiazon]-(1)**  $C_{15}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3[N(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu 2'-Oxy-4'-dimethylamino-2-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2185.

**o-Toluolsulfonsäure-o-tolyldiazid, β-o-Toluolsulfonyl-o-tolyldiazin**  $C_{14}H_{16}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man löst o-Toluidin in Alkohol, der mit schwefliger Säure gesättigt ist, und leitet salpetrige Säure ein oder gibt eine konzentrierte wäbrige Lösung von  $KNO_2$  hinzu (LIMPRICHT, *B.* **20**, 1241). — Glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 140–142°. — Gibt beim Erwärmen mit Alkalien o-Toluolsulfinsäure.

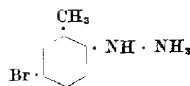
**Thionyl-o-tolyldiazin**  $C_7H_5ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Man löst o-Tolyldiazin in Eisessig, fügt Alkohol hinzu und schüttelt mit Thionylanilin (MICHAELIS, *Ruhl.* *A.* **270**, 114, 119). Aus o-Tolyldiazin in Äther durch Thionylchlorid (M., R.). Aus o-Tolyldiazin in einer auf etwa 75° erwärmten Benzollösung durch langsames Einleiten von schwefliger Säure (M., R.). — Öl. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

**N-o-Tolyldiazin-N'-sulfonsäure, o-Tolyldiazin-β-sulfonsäure**  $C_7H_{10}O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . — Das Natriumsalz entsteht, wenn man o-Toluidin diazotiert und auf das Diazoniumsalz Natriumsulfit einwirken läßt (GALLINEK, v. RICHTER, *B.* **18**, 3175). —  $NaC_7H_9O_3N_2S$ . Perlmutterglänzende Blättchen oder Schuppen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**1-Nitroso-4-phenyl-1-o-tolyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{14}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Hinzufügen von Natriumnitrit zu der mit Salzsäure angesäuerten alkoh. Lösung von 4-Phenyl-1-o-tolyl-semicarbazid (S. 501) (BUSCH, *Frey*, *B.* **36**, 1371). — Nadelchen. Färbt sich gegen 70° rötlich unter Bildung von o-Toluolazoameisensäure-anilid (Syst. No. 2094). Schmilzt bei 116° zu einem roten Öl und zersetzt sich bei 132°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

**N-Nitroso-o-tolyldiazon des Glyoxylsäureamids**  $C_6H_{10}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung des o-Tolyldiazons des Glyoxylsäureamids (S. 502) in Eisessig (WEISSBACH, *J. pr.* [2] **67**, 412).

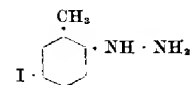
**5-Brom-2-hydrazino-toluol, 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin**  $C_7H_5N_2Br$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintropfen von Brom in ein Gemisch aus o-Tolylhydrazin und Salzsäure (D: 1,19) bei 0° (L. MICHAELIS, *B.* 26, 2193). — Prismen (aus Wasser). F: 104°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin. — Wird durch Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure auf dem Wasserbad zu 4-Brom-2-methyl-anilin (Bd. XII, S. 838) reduziert. —  $C_7H_5N_2Br + HCl$ . Blättchen. F: 183,5°.



**N'-Acetyl-N-[4-brom-2-methyl-phenyl]-hydrazin**  $C_9H_{11}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch kurzes Erwärmen von 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid (L. MICHAELIS, *B.* 26, 2193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Zers.).

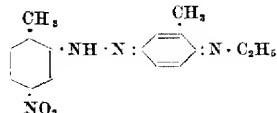
**Naphthochinon-(1.2)-[x-brom-2-methyl-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{17}H_{13}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [x-Brom-toluol]-<2 azo 1>-naphthol-(2)  $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N : N : C_{10}H_6 : OH$ , Syst. No. 2120.

**5-Jod-2-hydrazino-toluol, 4-Jod-2-methyl-phenylhydrazin**  $C_7H_5N_2I$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Jod-2-methyl-anilin (Bd. XII, S. 841), behandelt das entstandene Diazoniumsalz mit Kaliumsulfid und reduziert das Produkt mit Zinnchlorür und Salzsäure (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 313). — Tafeln (aus Petroläther). F: 98°.



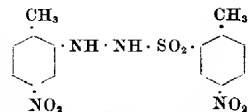
**Benzal-4-jod-2-methyl-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[4-jod-2-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}N_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Jod-2-methyl-phenylhydrazin (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 314). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 102—103°.

**Toluchinon-äthylimid-(1)-[5-nitro-2-methyl-phenylhydrazon]-(4)**<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{15}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 5-Nitro-4'-äthylamino-2.3'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N : N : C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$ , Syst. No. 2173.

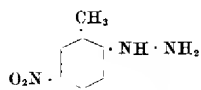


**Nitro-methyl-chinon-mono-[5-nitro-2-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3)(NO_2) : O$ . Vgl. hierzu 5.6'-Dinitro-2'-oxy-2.3'-dimethyl-azobenzol und 5.6'-Dinitro-4'-oxy-2.3'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N : N : C_6H_2(CH_3)(NO_2) : OH$ , Syst. No. 2113.

**4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[5-nitro-2-methyl-phenylhydrazid]**  $C_{14}H_{13}O_6N_4S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 5-Nitro-2-methyl-anilin (Bd. XII, S. 844) in Alkohol, der mit Schwefeldioxyd gesättigt ist, und leitet nitrose Gase ein oder gibt eine konzentrierte wäßrige Lösung von Kaliumnitrit hinzu, beides unter Kühlung (LAMPFICHT, *B.* 20, 1241). — Hellgelbe Prismen. F: 140—142° (Zers.).

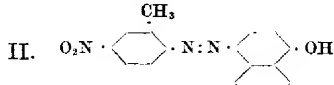
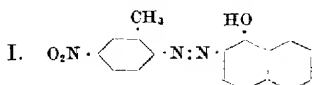


**5-Nitro-2-hydrazino-toluol, 4-Nitro-2-methyl-phenylhydrazin**  $C_7H_5O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der N-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-hydrazin-N,N'-disulfonsäure (S. 506) mit konz. Salzsäure (BAMBERGER, *B.* 30, 516). — Hellgoldgelbe oder orangefelbe, violettleuchtende Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°. Schwer löslich in kochendem Alkohol und Xylol.



**Toluchinon-acetimid-(1)-[4-nitro-2-methyl-phenylhydrazon]-(4)**<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{16}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N \cdot CO \cdot CH_3$ . Vgl. hierzu 4-Nitro-4'-acetamino-2.3'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N : N : C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , Syst. No. 2173.

**Naphthochinon-mono-[4-nitro-2-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{17}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [5-Nitro-toluol]-<2 azo 2>-naphthol-(1)



(Formel I) und [5-Nitro-toluol]-<2 azo 4>-naphthol-(1) (Formel II), Syst. No. 2119.

**[α-Nitro-benzal]-4-nitro-2-methyl-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[4-nitro-2-methyl-phenylhydrazon]“** ([4-Nitro-2-methyl-benzolazo]-phenylnitromethan)  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

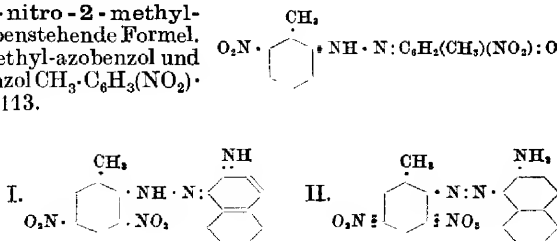
PONZIO, *G.* **39** II, 541. — *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylisonitromethans (Bd. V, S. 326) und diazotiertem 4-Nitro-2-methyl-anilin in Gegenwart von Natriumacetat (P.). Aus der aus o-Toluoldiazoniumacetat und dem Kaliumsalz der Isoform des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 344) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{14}H_{12}O_4N_4$  (s. bei o-Diazotoluol, Syst. No. 2193a) durch Einw. von feuchtem Äther (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 627). — Rote Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 137° (Zers.). Mäßig löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Alkohol, Äther, Petroläther (P., CH.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Benzoesäure, Ammoniak und 2.5-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 144) (P.).

Phenylglyoxylsäurenitril-[4-nitro-2-methyl-phenylhydrazon], Benzoylcyanid-[4-nitro-2-methyl-phenylhydrazon] [(4-Nitro-2-methyl-benzolazo]-benzylcyanid)  $C_{15}H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Durch spontane Umlagerung des aus dem Natriumsalz der Isoform des Phenylnitroacetonnitrils (Bd. IX, S. 457) und o-Toluoldiazoniumacetat entstehenden Reaktionsproduktes (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **39** II, 552). — Gelbbraune Nadeln (aus Benzol). F: 188°. Leicht löslich in warmem Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Benzoesäure, Cyanwasserstoff und 2.5-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 144).

N-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-hydrazin-N,N'-disulfonsäure  $C_7H_5O_8N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(SO_3H) \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus diazotiertem 4-Nitro-2-methyl-anilin (Bd. XII, S. 846), Kaliumsulfid und überschüssigem Kaliumcarbonat (BAMBERGER, *B.* **30**, 516). —  $K_2C_7H_7O_8N_3S_2$ . Hellschwefelgelbe Nadelchen (aus Wasser).

3-Nitro-toluchinon-mono-[3-nitro-2-methyl-phenylhydrazon]<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{12}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 3.2'-Dinitro-4'-oxy-2.3'-dimethyl-azobenzol und 3.3'-Dinitro-4-oxy-2.2'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

Napthoquinon-(1.2)-imid-(2)-[4.6-dinitro-2-methyl-phenylhydrazon]-(I)  $C_{17}H_{13}O_4N_5$ , Formel I. Vgl. hierzu [3.5-Dinitro-toluol]-<2 azo 1>-naphthylamin-(2) (Formel II), Syst. No. 2181.



2. 3-Hydrazino-1-methyl-benzol, 3-Hydrazino-toluol, m-Tolyldiazin  $C_7H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Behandeln von m-Toluoldiazoniumchlorid mit salzsaurem Zinnchlorür (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* **22**, 841). — Öl. Kp: 240—244°. — Wirkt reduzierend auf FEHLINGSche Lösung. —  $C_7H_{10}N_2 + HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Phenyl-N'-m-tolyl-hydrazin,  $\beta$ -Phenyl-m-tolylhydrazin, 3-Methyl-hydrazobenzol  $C_{13}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Reduktion von 3-Methyl-azobenzol (Syst. No. 2095) mit Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung (JACOBSON, NANNINGA, *B.* **28**, 2549). — Schwach gelbliche Stäbchen (aus Petroläther). F: 59—61°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwerer in Äther.

N,N'-Di-m-tolyl-hydrazin, 3.3'-Dimethyl-hydrazobenzol, m,m'-Hydrazotoluol  $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch elektrolytische Reduktion von m-Nitro-toluol (Bd. V, S. 321) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 120). Aus m,m'-Azotoluol (Syst. No. 2095) durch elektrolytische Reduktion in alkoh. Lösung (RA., RÜ.) oder durch Einw. von alkoh. Schwefelammonium (GOLDSCHMIDT, *B.* **11**, 1626; BARSŁOWSKI, *A.* **207**, 116). — Farbloses Öl; sehr leicht löslich in Alkohol (B.). — Oxydiert sich sehr rasch an der Luft (G.; B.). Wird durch Säuren in 2.2'-Dimethyl-benzidin (Bd. XIII, S. 255) übergeführt (G.; B.).

Isopropyliden-m-tolylhydrazin, Aceton-m-tolylhydrazon  $C_{16}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 8 g m-Tolylhydrazin mit 4 g Aceton auf dem Wasserbade (PLANCHER, CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 451). — Kp<sub>22</sub>: 140°. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° 2.4-Dimethyl-indol (Syst. No. 3071).

Benzal-m-tolylhydrazin, Benzaldehyd-m-tolylhydrazon  $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzaldehyd und m-Tolylhydrazin in verd. alkoh. Lösung (BAYER & Co., *D. R. P.* 163035; *C.* **1905** II, 1298). Aus Benzaldehyd und salzsaurem m-Tolylhydrazin

<sup>1)</sup> Bezeichnung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch **1**. Bd. VII, S. 645.

in Gegenwart von Natriumacetat (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 561). — Gelblichweiße Nadelchen (aus Alkohol). F: 96° (B. & Co.), 100° (P., G.). Nimmt an der Sonne eine Rosafärbung an, die beim Erwärmen auf etwa 80° verschwindet (P., G.).

**p-Toluyaldehyd-m-tolylhydrazon**  $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem m-Tolylhydrazin und p-Toluyaldehyd (Bd. VII, S. 297) in Gegenwart von Natriumacetat (P., G., *R. A. L.* [5] 18 II, 561, 562). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 121°.

**Cuminal-m-tolylhydrazin, Cuminol-m-tolylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 318)  $C_{17}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . Gelblich-weiße Nadelchen (aus Alkohol). F: 136°; färbt sich an der Luft rot; ist schwach phototrop (P., G., *R. A. L.* [5] 18 II, 561).

**Cinnamal-m-tolylhydrazin, Zimtaldehyd-m-tolylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 348)  $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : C_6H_5$ . Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 131°; ist schwach phototrop (P., G., *R. A. L.* [5] 18 II, 562).

**p-Chinon-mono-m-tolylhydrazon**  $C_{13}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 \cdot O$ . Vgl. hierzu 4'-Oxy-3-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**Methyl-chinon-mono-m-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) \cdot O$ . Vgl. hierzu die Artikel Oxy-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Toluchinon-imid-m-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{16}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : NH$ . Vgl. hierzu 4-Amino-3,3'-dimethyl-azobenzol und 4-Amino-2,3'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2173.

**Toluchinon-[m-tolylhydrazon]-(1)-isopropylidenhydrazon-(4)<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{20}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N : N : C(CH_3)_2$  und analoge Verbindungen. Vgl. hierzu 4-Isopropylidenhydrazino-2,3'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$  und analoge Verbindungen, Syst. No. 2188.

**Naphthochinon-(1,2)-[m-tolylhydrazon]-(1)**  $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 \cdot O$ . Vgl. hierzu 1-m-Toluolazo-naphthol-(2)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2120.

**Anisal-m-tolylhydrazin, Anisaldehyd-m-tolylhydrazon**  $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem m-Tolylhydrazin und Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) in Gegenwart von Natriumacetat (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 561). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 111°.

**6-Methoxy-4-propenyl-o-chinon-[m-tolylhydrazon]-(2)**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 6'-Oxy-5'-methoxy-3-methyl-3'-propenyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_2(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[m-tolylhydrazon]-(2)**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 6'-Oxy-5'-methoxy-3-methyl-3'-allyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**2-m-Tolyl-semicarbazid**  $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd-[2-m-tolyl-semicarbazon] (S. 508) mit Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 163035; *C.* 1905 II, 1298). — Nadeln. F: 88°. — Beim Erhitzen auf 140° entsteht 1-m-Tolyl-semicarbazid (S. 508).

**4-Phenyl-2-m-tolyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Spaltung des Dithiokohlensäure-dimethylester-[4-phenyl-2-m-tolyl-semicarbazons] (S. 509) mit verdünnter Schwefelsäure (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1373). — Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: 112°. Leicht löslich, außer in Gasolin. — Geht beim Erhitzen auf 160° in 4-Phenyl-1-m-tolyl-semicarbazid (S. 509) über.

**4-Methyl-2-m-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_9H_{13}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht in geringer Menge aus m-Tolylhydrazin und Methylsenfö (Bd. IV, S. 77) in Alkohol in Gegenwart von Eisessig (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4605). — Gelbliche Stäbchen. F: 119–120°.

**4-Phenyl-2-m-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus m-Tolylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol bei niedriger Temperatur, neben 4-Phenyl-1-m-tolyl-thiosemicarbazid (S. 509) (*B.*, *R.*, *B.* 42, 4603). — Nadeln oder Blättchen. F: 132–133°. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger leicht in Benzol und Äther, schwer in Ligroin. — Geht bei kurzem Erhitzen auf 135° in 4-Phenyl-1-m-tolyl-thiosemicarbazid über. — Salzsaures Salz. Weißer Niederschlag.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

**4-o-Tolyl-2-m-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Neben 4-o-Tolyl-1-m-tolyl-thiosemicarbazid (S. 509), aus m-Tolylhydrazin und o-Tolylsenföf (Bd. XII, S. 813) in Alkohol in Gegenwart von Eisessig unter Kühlung (B., R., *B.* 42, 4604). — Blättchen oder Spieße (aus Alkohol). F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Eisessig, siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Äther. — Geht bei 140° in 4-o-Tolyl-1-m-tolyl-thiosemicarbazid über. —  $C_{15}H_{17}N_3S + HCl$ . Nadeln. F: 162°.

**2-m-Tolyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus m-Tolylhydrazin und p-Tolylsenföf (Bd. XII, S. 956) in mit Eis gekühltem Alkohol (B., R., *B.* 42, 4605). — Blättchen. F: 130—131°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol, ziemlich schwer in Äther. — Lagert sich bei 140° in 1-m-Tolyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 509) um.

**$\beta$ -Benzal-m-tolylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäurechlorid**  $C_{15}H_{13}ON_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(COCl) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von Phosgen auf eine benzolische Lösung von Benzaldehyd-m-tolylhydrazon (S. 506) in Gegenwart von Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 163035; *C.* 1905 II, 1298). — Farblose Krystalle. F: 69—70°.

**2-m-Tolyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-[2-m-tolyl-semicarbazon]**  $C_{15}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf eine alkoh. Lösung von  $\beta$ -Benzal-m-tolylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (s. o.) (BAYER & Co., D. R. P. 163035; *C.* 1905 II, 1298). — Farblose Krystalle. F: 142°. Schwer löslich in Wasser. — Durch Kochen der alkoh. Lösung mit Schwefelsäure entsteht 2-m-Tolyl-semicarbazid (S. 507).

**4-Phenyl-2-m-tolyl-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[4-phenyl-2-m-tolyl-thiosemicarbazon]**  $C_{21}H_{19}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 4-Phenyl-2-m-tolyl-thiosemicarbazid (S. 507) mit Benzaldehyd im Wasserbade (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4603). — Gelbliche Krystallwäzchen (aus Benzol + Gasolin). F: 104°.

**2-m-Tolyl-4-p-tolyl-1-[3-nitro-benzal]-thiosemicarbazid, 3-Nitro-benzaldehyd-[2-m-tolyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazon]**  $C_{22}H_{20}O_2N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 2-m-Tolyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid (s. o.) mit 3-Nitro-benzaldehyd im Wasserbade (B., R., *B.* 42, 4605). — Hellgelbe Nadeln oder Stäbchen (aus Alkohol). F: 198°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, leichter in Äther.

**m-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäuremethylester, [ $\beta$ -m-Tolyl-hydrazino]-ameisensäure-methylester,  $\omega$ -m-Tolyl-carbazinsäure-methylester**  $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus m-Tolylhydrazin und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (BAYER & Co., D. R. P. 162823; *C.* 1905 II, 1060). — Krystalle. F: 119°. — Gibt beim Erhitzen mit 10%igem Ammoniak im Autoklaven auf 150° 1-m-Tolyl-semicarbazid (s. u.).

**m-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäurephenylester, [ $\beta$ -m-Tolyl-hydrazino]-ameisensäure-phenylester,  $\omega$ -m-Tolyl-carbazinsäure-phenylester**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus m-Tolylhydrazin und Chlorameisensäurephenylester (Bd. VI, S. 159) (BAYER & Co., D. R. P. 162823; *C.* 1905 II, 1060). — Krystalle. F: 134°. — Gibt beim Erwärmen mit wäbr. Ammoniak 1-m-Tolyl-semicarbazid (s. u.).

**1-m-Tolyl-semicarbazid**  $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von m-Tolylhydrazin mit Urethan (Bd. III, S. 22) auf 150—160° (BAYER & Co., D. R. P. 157572; *C.* 1905 I, 196). Bei der Einw. von Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) auf m-Tolylhydrazin in Benzollösung unter Kühlung (B. & Co., D. R. P. 162630; *C.* 1905 II, 1060). Aus salzsäurem m-Tolylhydrazin beim Behandeln mit einer wäbr. Kaliumcyanatlösung oder beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160° (B. & Co., D. R. P. 157572). Durch Erhitzen von 2-m-Tolyl-semicarbazid (S. 507) auf 140° (B. & Co., D. R. P. 163035; *C.* 1905 II, 1298). Beim Erhitzen von  $\omega$ -m-Tolyl-carbazinsäure-methylester (s. o.) mit 10%igem Ammoniak im Autoklaven auf 150° oder beim Erwärmen des entsprechenden Phenylesters mit wäbr. Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 162823; *C.* 1905 II, 1060). Man leitet Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Cyan-m-tolylhydrazin und 1 Mol.-Gew. eines Alkohols und zersetzt die entstandenen Salze  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(O \cdot Alk):NH + HCl$  durch Erhitzen zum Schmelzen oder durch Einw. von Wasser (B. & Co., D. R. P. 163037; *C.* 1905 II, 1299). Beim Erwärmen von  $\omega$ -m-Tolyl-carbazinsäure-imidechlorid (S. 509) mit Wasser (B. & Co., D. R. P. 163038; *C.* 1905 II, 1299). Beim Schütteln der äther. Lösung des  $\beta$ -Cyan-m-tolylhydrazins (S. 509) mit salzsäurehaltigem Wasser (B. & Co., D. R. P. 163036; *C.* 1905 II, 1299). Beim Erhitzen von salzsäurem m-Toluidinoguanid (S. 509) mit wäbr. Bariumhydroxydlösung im Autoklaven auf 120° (B. & Co., D. R. P. 163038). Durch Erhitzen von 1,5-Di-m-tolyl-carbohydrazid (S. 509) mit Harnstoff auf 160° oder mit 10%igem Ammoniak im Autoklaven auf 180° (B. & Co., D. R. P. 160471; *C.* 1905 I, 1575). — Blättchen (aus

Wasser oder verd. Alkohol). F: 183—184°; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther (B. & Co., D. R. P. 157572). Ist fast geschmacklos (B. & Co., D. R. P. 157572). Wurde unter dem Namen „Maretin“ als Antipyretikum empfohlen (B. & Co., D. R. P. 157572; vgl. auch *Pharm. Zeitung* 49, 494; C. 1904 II, 359).

**4-Phenyl-1-*m*-tolyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch 20 Minuten langes Erhitzen von 4-Phenyl-2-*m*-tolyl-semicarbazid (S. 507) auf 160° (BUSCH, FREY, B. 36, 1373). Aus *m*-Tolylhydrazin und Phenylisocyanat (B., F.). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 159°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem Alkohol, warmem Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig.

***m*-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureimidechlorid,  $\omega$ -*m*-Tolyl-carbazinsäure-imidechlorid**  $C_8H_{10}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CCl \cdot NH$ . B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von  $\beta$ -Cyan-*m*-tolylhydrazin (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 163038; C. 1905 II, 1299). — Hygroskopische Masse. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser 1-*m*-Tolyl-semicarbazid (S. 508).

**$\beta$ -Cyan-*m*-tolylhydrazin**  $C_8H_9N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Bromcyan (Bd. III, S. 39) auf eine äther. Lösung von *m*-Tolylhydrazin (B. & Co., D. R. P. 163036; C. 1905 II, 1299). — Leicht zersetzliches Öl. — Beim Schütteln der äther. Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser entsteht 1-*m*-Tolyl-semicarbazid (S. 508).

***m*-Toluidinoguanidin**  $C_8H_{12}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH_2)_2$ . B. Durch Erhitzen von salzsaurem *m*-Tolylhydrazin mit Cyanamid (Bd. III, S. 74) in alkoh. Lösung (B. & Co., D. R. P. 163038; C. 1905 II, 1299). — Salzsäures Salz. Blättchen. F: 190—192°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Bariumhydroxydlösung im Autoklaven auf 120° 1-*m*-Tolyl-semicarbazid (S. 508).

**1.5-Di-*m*-tolyl-carbohydrazid**  $C_{12}H_{15}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH)_2CO$ . B. Aus *m*-Tolylhydrazin und Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) (B. & Co., D. R. P. 160471; C. 1905 I, 1575). — F: 184°. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160° oder mit 10%igem Ammoniak im Autoklaven auf 180° 1-*m*-Tolyl-semicarbazid (S. 508).

**4-Methyl-1-*m*-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_9H_{13}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Entsteht in geringer Menge aus *m*-Tolylhydrazin und Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) in Alkohol bei 60° (BUSCH, REINHARDT, B. 42, 4605). — Prismen. F: 163°.

**4-Phenyl-1-*m*-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus *m*-Tolylhydrazin und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) (BUSCH, REINHARDT, B. 42, 4604). Bei kurzem Erhitzen von 4-Phenyl-2-*m*-tolyl-thiosemicarbazid (S. 507) auf 135° (B., R.). — Blätter (aus Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Benzol und Eisessig, schwer in Äther, kaum löslich in Gasolin.

**4-*o*-Tolyl-1-*m*-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus *m*-Tolylhydrazin und *o*-Tolylsenföl (Bd. XII, S. 813) in warmem Alkohol (B., R., B. 42, 4604). Beim Erhitzen von 4-*o*-Tolyl-2-*m*-tolyl-thiosemicarbazid (S. 508) auf 140° (B., R.). — Blätter oder Tafelchen (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in siedendem Alkohol und Benzol, kaum löslich in Äther.

**1-*m*-Tolyl-4-*p*-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus *m*-Tolylhydrazin und *p*-Tolylsenföl (Bd. XII, S. 956) in heißem Alkohol (B., R., B. 42, 4605). Beim Erhitzen von 2-*m*-Tolyl-4-*p*-tolyl-thiosemicarbazid (S. 508) auf 140° (B., R.). — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 145—146°. Löslich in siedendem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht löslich in Chloroform, kaum in Äther.

***m*-Tolylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester,  $\omega$ -*m*-Tolyl-dithiocarbazinsäure-methylester**  $C_9H_{12}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . B. Aus *m*-Tolylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BUSCH, FREY, B. 36, 1365 Anm. 3, 1372). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol), die sich an der Luft rot und schließlich schwarz färben. F: 111°.

***m*-Tolylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäureanilid- $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester, 4-Phenyl-2-*m*-tolyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester**  $C_{16}H_{17}ON_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\omega$ -*m*-Tolyl-dithiocarbazinsäure-methylester (s. o.) und Phenylisocyanat (B., F., B. 36, 1372). — Nadeln (aus Benzol + Gasolin). F: 152°.

**Dithiokohlensäure-dimethylester-[4-phenyl-2-*m*-tolyl-semicarbazid]**  $C_{17}H_{19}ON_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Behandeln von 4-Phenyl-2-*m*-tolyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (s. o.) mit Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung (B., F., B. 36, 1373). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich. — Liefert bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure 4-Phenyl-2-*m*-tolyl-semicarbazid (S. 507).

[ $\alpha$ -m-Tolyl-hydrazino]-essigsäure  $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von m-Tolylhydrazin mit Chloressigsäure in wäbr. Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 130). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 160° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol.

[ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -m-tolyl-hydrazino]-essigsäure  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -m-Tolyl-hydrazino]-essigsäure (s. o.) und Benzaldehyd (*B.*, *M.*, *J. pr.* [2] 75, 131). — Grünlichgelbe Nadeln. *F*: 158° (Zers.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien.

[ $\beta$ -(3-Nitro-benzal)- $\alpha$ -m-tolyl-hydrazino]-essigsäure  $C_{18}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Zusatz von 3-Nitro-benzaldehyd zur alkoh. Lösung der [ $\alpha$ -m-Tolyl-hydrazino]-essigsäure (s. o.) (*B.*, *M.*, *J. pr.* [2] 75, 130). — Ocker-gelbe Prismen (aus Alkohol). *F*: 189° (Zers.).

p-Chinon-carbonsäure-(2)-[m-tolylhydrazon]-(4)  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N: C_6H_3(CO_2H) \cdot O$ . Vgl. hierzu 4-Oxy-3'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

Mesoxalsäure - dimethylester - m - tolylhydrazon (m - Toluolazomalonsäure - dimethylester)  $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und Malonsäuredimethylester in verdünnt-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4178). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 63°.

Amino - methyl - chinon - imid - m - tolylhydrazon  $C_{14}H_{16}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N: C_6H_3(CH_3)(NH_2) \cdot NH$ . Vgl. hierzu 4,6-Diamino-3,3'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

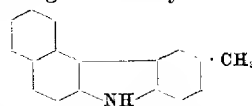
Naphthochinon-(1,2)-[x-brom-3-methyl-phenylhydrazon]-(1)  $C_{17}H_{13}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N: C_{10}H_6 \cdot O$ . Vgl. hierzu [x-Brom-toluol]-[3 azo 1]-naphthol-(2)  $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2120.

Oxy - chinon - mono - [2,4,6-tribrom-3-methyl-phenylhydrazon]  $C_{13}H_5O_3N_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N: C_6H_3(OH) \cdot O$ . Vgl. hierzu 2,4,6-Tribrom-2',4'-dioxo-3-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

3. 4-Hydrazino-1-methyl-benzol, 4-Hydrazino-toluol, p-Tolylhydrazin  $C_7H_9N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Wird analog dem Phenylhydrazin (S. 67) erhalten durch folgende Behandlung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit Natriumsulfid  $Na_2SO_3$ , mit Zinkstaub und Essigsäure und schließlich mit siedender Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 9, 890; vgl. E. FL., *A.* 190, 78). Bei der Reduktion des Kaliumsalzes des p-Tolylnitrosohydroxylamins (Syst. No. 2219) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (BAMBERGER, *B.* 31, 582). — Blättchen (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (ARZUMI, *Z. Kr.* 1, 386; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 404). *F*: 61° (E. FL., *B.* 9, 890), 65–66° (BA.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 240° bis 244° (E. FL., *B.* 9, 890). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Wasser (E. FL., *B.* 9, 890). — Wird in Gegenwart von Alkali durch Sauerstoff hauptsächlich zu Toluol und Stickstoff oxydiert; ähnlich ist die Wirkung von oxydierenden Metalloxyden, Permanganaten und Chromaten (CHATTAWAY, *Soc.* 91, 1330; 93, 270). Liefert in rauchender Salzsäure (*D*: 1,19) beim Eintropfen von Brom bei 0° 3-Brom-4-hydrazino-toluol und Bromtoluoldiazoniumsalz (MICHAELIS, *B.* 26, 2194; vgl. hierzu CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* 109 [1916], 583). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° erfolgt Spaltung in p-Toluidin und Ammoniak (THIELE, WHEELER, *B.* 28, 1539). Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: GALLINEK, v. RICHTER, *B.* 18, 3177; SCHNEIDER, *Am.* 8, 272. Beim allmählichen Eintragen von alkoh. Kali in die Lösung von p-Tolylhydrazin in Chloroform und Alkohol entstehen 2,5-Di-p-tolyl-1,2,4,5-tetrazindihydrid (Syst. No. 4013) und  $\beta$ -Formyl-p-tolylhydrazin (RUEHMANN, *Soc.* 55, 247). p-Tolylhydrazin reagiert mit N-Nitroso-formanilid (Bd. XII, S. 581) in Benzol unter Stickstoffentwicklung und Entstehung von  $\beta$ -Formyl-p-tolylhydrazin (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* 42, 4875). Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf eine absol.-alkoh. Lösung von p-Tolylhydrazin und Zusatz von konz. alkoh. Kalilauge wird p-tolylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsaures Kalium (S. 521) gebildet (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 219; beim Kochen des Gemisches entsteht das Kaliumsalz  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} N$

(Syst. No. 4560) (BUSCH, v. BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 206). p-Tolylhydrazin gibt beim Kochen mit einer alkal. Lösung von 3-Oxy-naphthoe-

säure-(2) (Bd. X, S. 333) und Natriumdisulfit ein Produkt (Verbindung des Methylbenzocarbazols nebenstehender Formel mit Natriumdisulfit; vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, *NISZEL. B.* **60** [1927], 209), das beim Kochen mit Salzsäure oder beim Behandeln mit Alkalien das Methylbenzocarbazol von nebenstehender Formel (Syst. No. 3090) liefert (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **77**, 413; Bü., SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 414). Darstellung bläulichroter Farbstoffe durch Kondensation mit Phenylhydrazin, o-Tolylhydrazin und deren Derivaten mittels Schwefelsäure: HAAS, VIDAL fixed aniline dyes ltd., D. R. P. 118609; *C.* **1901** I, 713. Giftwirkung: GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 292. —  $C_7H_{10}N_2 + H_3PO_4$ . Blättchen (RAIKOW, SCHARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 279).



*Funktionelle Derivate des p-Tolylhydrazins.*

**N-Methyl-N'-p-tolyl-hydrazin,  $\alpha$ -Methyl-p-tolylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von N-Nitroso-N-methyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 983) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig bei höchstens 20° (LABHARDT, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **32**, 3062). — Öl. Färbt sich an der Luft bald dunkel. Reduziert FEHLINGSche Lösung selbst beim Kochen nur sehr wenig. —  $C_8H_{12}N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol).

**N-Allyl-N'-p-tolyl-hydrazin,  $\alpha$ -Allyl-p-tolylhydrazin**  $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von 100 g p-Tolylhydrazin in  $1\frac{1}{2}$  Litern Äther mit 50 g Allylbromid (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **26**, 2179). — Öl.  $Kp_{90}$ : 160–170°. —  $C_{10}H_{14}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 129°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, heißem Benzol und Chloroform. Eisenchlorid oxydiert zu Diallyl-di-p-tolyl-tetrazen  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot N \cdot N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 2248). Gibt mit gelbem Quecksilberoxyd Allyl-p-tolyl-düimid (Syst. No. 2096).

**N-Phenyl-N'-p-tolyl-hydrazin,  $\beta$ -Phenyl-p-tolylhydrazin, 4-Methyl-hydrazobenzol**  $C_{13}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Methyl-azobenzol (Syst. No. 2096) mit Zinkstaub und Natronlauge (JACOBSON, LISCHKE, *A.* **303**, 369). — Tafeln (aus Ligroin). *F*: 86–87°; leicht löslich in Alkohol und Benzol (J., L.). — Beim Stehen der alkoh. Lösung mit einem Gemisch aus Zinnchlorür und 25%iger Salzsäure wird neben anderen — nicht näher untersuchten — Verbindungen 4-Amino-3-anilino-toluol (Bd. XIII, S. 154) gebildet (J., L.). Einwirkung von Formaldehyd: RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 108.

**N-m-Tolyl-N'-p-tolyl-hydrazin, 3,4'-Dimethyl-hydrazobenzol, m,p'-Hydrazotoluol**  $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der alkal. Reduktion von 3,4'-Dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2096) (JACOBSON, *B.* **28**, 2558). — Tafelchen (aus Ligroin). *F*: 74°.

**N,N-Di-p-tolyl-hydrazin**  $C_{14}H_{16}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH_2$ . *B.* Man behandelt N-Nitroso-p-p-ditolylamin (Bd. XII, S. 983) in einem Gemisch von Alkohol und Äther mit Zinkstaub und schwach überschüssigem Eisessig (WIELAND, *B.* **41**, 3500). — Blätter (aus Alkohol). *F*: 93°. Löst sich in Alkohol im Verhältnis ca. 1:25; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe; ist stark lichtempfindlich (W., *B.* **41**, 3500, 3501). — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd oder Quecksilberoxyd, mit alkoh. Eisenchloridlösung oder am besten mit Kaliumpermanganat in reinem Aceton unter starker Kühlung Tetra-p-tolyl-hydrazin und das Tetra-p-tolyl-tetrazen  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N \cdot N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$  (Syst. No. 2248). Wird durch Kochen mit Eisessig nicht verändert.

**N,N'-Di-p-tolyl-hydrazin, 4,4'-Dimethyl-hydrazobenzol, p,p'-Hydrazotoluol**  $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-toluol in wäbrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat, neben p,p'-Azotoluol und p,p'-Azoxytoluol (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* **5**, 108, 110). Beim Behandeln von 4-Nitro-toluol mit Zinkstaub und Natronlauge (25–30° B $\phi$ ), neben p,p'-Azotoluol und p,p'-Azoxytoluol (JANOVSKY, *M.* **9**, 829; JA., REIMANN, *B.* **22**, 41). Bei allmählichem Zugeben von Zinkstaub zu einer siedenden mit Natronlauge versetzten alkoholischen Lösung von 4-Nitro-toluol oder von p,p'-Azotoluol (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 108). Beim allmählichen Zugeben von Zinkstaub zu einer siedenden, mit Eisessig versetzten alkoholischen Lösung von p,p'-Azotoluol (BIEHRENGER, BUSCH, *B.* **35**, 1973). Beim Behandeln einer mit Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung von p,p'-Azotoluol mit Natriumamalgam (WERIGO, *Z.* **1864**, 722; vgl. MELMS, *B.* **3**, 553). Beim Erhitzen von p,p'-Azotoluol oder p,p'-Azoxytoluol mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad (M.). Bei der Einw. von Wasser auf das aus p,p'-Azotoluol und Äthylmagnesiumbromid in absol. Äther entstehende Produkt (FRANZEN, DEIBEL, *B.* **38**, 2718). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (BRUNI, *G.* **34** I, 145; BILLOWS, *Z. Kr.* **41**, 273; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **5**, 60). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (M.). *F*: 124° (M.), 126° (J.), 133–134° (RA., RÜ.). Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in p-Toluidin und p,p'-Azotoluol (M.), der gleiche Zerfall tritt ein beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Druckrohr auf 120–130° (BIE., Bü., *B.* **36**, 340). Oxydiert sich an der Luft, namentlich in alkoh. Lösung zu p,p'-Azotoluol (M.). Lagert sich unter



dem Einfluß anorganischer Säuren (M.; GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1625; BARSİLOWSKI, *Ж.* 11, 60; *A.* 207, 104; vgl. BRE., *Bu.*, *B.* 36, 341) oder bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure (TAUBER, *B.* 25, 1022; Höchster Farb., D. R. P. 69250; *Frll.* 3, 37; vgl. SCHULTZ, *B.* 17, 472) in 4-Amino-3-p-toluidino-toluol (Bd. XIII, S. 155) um. Schüttelt man eine wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd mit einer absolut-alkoholischen Suspension von 2 Mol.-Gew. p,p'-Hydrazotoluol, so entsteht Methylen-bis-[p,p'-hydrazotoluol] (RA., RÜ.). Gibt man zu einer heißen absolut-alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. p,p'-Hydrazotoluol eine 38—40%ige wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd, kocht kurz auf, und läßt dann bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man 1.2.4.5-Tetra-p-tolyl-1.2.4.5-tetrazinhexahydrid (Syst. No. 4011) (RA., RÜ.). p,p'-Hydrazotoluol liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 150—160° N,N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* 36, 3847).

**Tetra-p-tolyl-hydrazin**  $C_{28}H_{28}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Man löst p,p-Ditolyllamin (Bd. XII, S. 907) in trockenem Äther, gibt eine Suspension von Natriumäthylat in Äther hinzu, läßt 12 Stdn. stehen und versetzt dann die entstandene Natriumverbindung des p,p-Ditolyllamins mit äther. Jodlösung (CHATTAWAY, INGLE, *Soc.* 67, 1093). Durch Behandeln von p,p-Ditolyllamin in Aceton in Gegenwart von wenig Formaldehyd mit feingepulvertem Kaliumpermanganat (WIELAND, *B.* 40, 4271). Durch längeres Schütteln von p,p-Ditolyllamin mit Bleidioxyd in Benzol (WIELAND, GAMBARIAN, *B.* 39, 1501). Bei der Oxydation von N,N-Di-p-tolyl-hydrazin mit Kaliumpermanganat in reinem Aceton unter starker Kühlung, neben dem Tetra-p-tolyl-tetrazen  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$  (Syst. No. 2248) (W., *B.* 41, 3501, 3506 Anm. 2). Beim kurzen Erhitzen von Tetra-p-tolyl-tetrazen in Xylol unter Entwicklung von Stickstoff (W., *B.* 41, 3506). — Blaßgelbe Prismen und Tafeln (aus Aceton). Monoklin (LAWFORTH, *Soc.* 67, 1094). *F*: 136° (W., *B.* 40, 4271), 138° (geringe Zersetzung) (CHA., I.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform (CHA., I.), ziemlich leicht in Aceton, Äther, sehr wenig in Alkohol und Ligroin (W., *B.* 40, 4271). — Bei der Einw. von wasserfreien Säuren auf Tetra-p-tolyl-hydrazin in Äther, Benzol, Aceton oder Chloroform bilden sich leicht veränderliche violette Salze<sup>1)</sup>; das salzsaure Salz zersetzt sich unter Bildung von 2.6-Dimethyl-9.10-di-p-tolyl-phenazindihydrid (Syst. No. 3486), 4.8-Dichlor-2.6-dimethyl-9.10-di-p-tolyl-phenazin-dihydrid (Syst. No. 3486) und p,p-Ditolyllamin (W., *B.* 40, 4261, 4271; *B.* 41, 3481, 3486, 3491). Auch mit Halogenen sowie mit gewissen Metalloiden oder Metallchloriden wie  $PCl_5$ ,  $SbCl_5$ ,  $SOCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  und  $ZnCl_2$  bildet Tetra-p-tolyl-hydrazin violette Verbindungen salzartiger Natur<sup>1)</sup> (W., *B.* 40, 4262, 4271). — Salzsaures Salz. *B.* Beim Versetzen der äther. Lösung von Tetra-p-tolyl-hydrazin mit äther. Salzsäure unter Kühlung (W., *B.* 40, 4272). Violetter Niederschlag. — Schwefelsaures Salz. *B.* Beim Versetzen der äther. Lösung von Tetra-p-tolyl-hydrazin mit einer mit absol. Äther verdünnten Eisessiglösung von konz. Schwefelsäure in der Kälte (W., *B.* 40, 4272). Violetter Niederschlag. — Verbindung  $C_{28}H_{28}N_2Br_2$ . *B.* Durch Einw. von Brom auf Tetra-p-tolyl-hydrazin in Äther oder Benzol unter Kühlung (W., *B.* 40, 4273). Schwarzviolette Nadelchen mit schwachem, grünem Metallglanz. Geruchlos. Zersetzt sich bei 58°. Bei starker Kühlung in Alkohol ohne Zersetzung löslich. Ist an der Luft einigermaßen beständig. — Verbindung  $C_{28}H_{28}N_2I_2$ . *B.* Durch Vermischen der konzentrierten ätherischen Lösungen von Tetra-p-tolylhydrazin und Jod (W., *B.* 40, 4278). Grüne Nadelchen (aus Äther), blauglänzende Schuppen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 113°. Schwer löslich mit brauner Farbe. Ist auch in Lösung beständig. Durch Alkalien wird Tetra-p-tolyl-hydrazin regeneriert. — Verbindung  $C_{28}H_{28}N_2 + PCl_5$ . *B.* Aus Tetra-p-tolyl-hydrazin und Phosphorpentachlorid in Benzol unter Kühlen (W., *B.* 40, 4275). Violette Nadelchen. Ziemlich löslich in Benzol und Wasser mit blauvioletter Farbe. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, desgl. in Alkohol, Chloroform und namentlich in Pyridin. Bei der Zersetzung entsteht neben anderen Produkten p,p-Ditolyllamin. — Verbindung  $C_{28}H_{28}N_2 + SbCl_5$ . Violette Nadeln (aus Chloroform + Benzol). *F*: 107° (Zers.); hält sich im Exsiccator wochenlang; wird durch Wasser langsam angegriffen; auch Alkalien zerstören nicht sofort; die violette Lösung in Pyridin wird nach kurzer Zeit honiggelb; setzt man dann Wasser zu, so fällt die violette Verbindung wieder aus; durch wäbr. Pyridin erfolgt glatte Rückwärtszerlegung; Zinnchlorür in konz. Salzsäure bewirkt sofort Entfärbung (W., *B.* 40, 4276).

**Methylen-bis-[p,p'-hydrazotoluol]**  $C_{28}H_{32}N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)]_2CH_2$ . *B.* Beim Schütteln einer wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd mit einer absolut-alkoholischen Suspension von 2 Mol.-Gew. p,p'-Hydrazotoluol (S. 511) (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] 65, 111). — Gelbliche Tafelchen (aus Benzin). Monoklin (SCHLEGEL, *J. pr.* [2] 65, 113). *F*: 156—157°; leicht löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser; oxydiert sich in Lösungen leicht (RA., RÜ.). — Liefert mit Formaldehyd in siedendem Alkohol 1.2.4.5-Tetra-p-tolyl-1.2.4.5-tetrazinhexahydrid (Syst. No. 4011) (RA., RÜ.).

<sup>1)</sup> Zur Konstitution der violetten Salze vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] WEITZ, SCHWECHE, *B.* 60, 1203.

**Jodnitromethylen-*p*-tolylhydrazin**  $C_8H_8O_2N_3I = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : Cl \cdot NO_2$  s. S. 522.

**[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]-*p*-tolylhydrazin**  $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$  s. S. 516.

**Isopropyliden-*p*-tolylhydrazin, Aceton-*p*-tolylhydrazon**  $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Man löst *p*-Tolylhydrazin in wenig Aceton und verdampft das überschüssige Aceton (RASCHEN, *A.* **239**, 227). — Farblose Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 50—52° (*R.*). — Salze; ARNOLD, *B.* **30**, 1017. —  $C_{10}H_{14}N_2 + HCl$ . Nadeln. *F.*: 135°. —  $C_{10}H_{14}N_2 + HBr$ . Nadeln. *F.*: 195°. —  $C_{10}H_{14}N_2 + HNO_3$ . Krystalle.

**[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-*p*-tolylhydrazin**  $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$  s. S. 517.

**Benzal-*p*-tolylhydrazin, Benzaldehyd-*p*-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen einer verdünnt-essigsäuren Lösung von *p*-Tolylhydrazin mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (SCHLENK, *J. pr.* [2] **78**, 56; vgl. v. PECHMANN, RUNGE, *B.* **27**, 1697). Aus Benzaldehyd und salzsaurem *p*-Tolylhydrazin (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **18** II, 272). Aus Benzaldoxim und *p*-Tolylhydrazin (REUTT, PAWLEWSKI, *C.* **1903** II, 1432). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 125° (SCH.; PAD., G.), 126—127° (v. PE., RU.). Wird an der Sonne in 4—5 Minuten rot und entfärbt sich wieder im Dunkeln in einigen Tagen oder beim Erhitzen auf 105—110° (PAD., G.). Liefert in alkoh. Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam  $\beta$ -Benzyl-*p*-tolylhydrazin (S. 533) (SCH.).

**2-Nitro-benzaldehyd-[methyl-*p*-tolylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-*p*-tolylhydrazin und 2-Nitro-benzaldehyd (LABHARDT, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **32**, 3063). — Rote Krystalle. *F.*: 90,5°.

**3-Nitro-benzaldehyd-[methyl-*p*-tolylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-*p*-tolylhydrazin und 3-Nitro-benzaldehyd (L., v. Z., *B.* **32**, 3063). — Ziegelrote Krystalle. *F.*: 150,5°.

**4-Nitro-benzaldehyd-[methyl-*p*-tolylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-*p*-tolylhydrazin und 4-Nitro-benzaldehyd (L., v. Z., *B.* **32**, 3063). — Rote Krystalle. *F.*: 143°.

**Benzal-allyl-*p*-tolylhydrazin, Benzaldehyd-[allyl-*p*-tolylhydrazon]**  $C_{17}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Allyl-*p*-tolylhydrazin und Benzaldehyd (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **26**, 2180). — Weiße Nadeln. *F.*: 61°.

***p*-Toluylaldehyd-*p*-tolylhydrazon**  $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus *p*-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) und salzsaurem *p*-Tolylhydrazin (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **18** II, 273). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 151°.

**Cuminol-*p*-tolylhydrazin, Cuminol-*p*-tolylhydrazon**  $C_{17}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Cuminol (Bd. VII, S. 318) und salzsaurem *p*-Tolylhydrazin (PA., GR., *R. A. L.* [5] **18** II, 273). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 137°. Oxydiert sich an der Luft unter Rötung. Wird an der Sonne in 2 Minuten rot; entfärbt sich wieder im Dunkeln in etwa 10 Stunden oder beim Erhitzen auf etwa 80°.

**Cinnamal-*p*-tolylhydrazin, Zimtaldehyd-*p*-tolylhydrazon**  $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und salzsaurem *p*-Tolylhydrazin (PA., GR., *R. A. L.* [5] **18** II, 272). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 155°. Nimmt an der Sonne eine braune Färbung an, die im Dunkeln in 7—8 Stunden oder beim Erhitzen auf 140—145° verschwindet.

**Cinnamal-allyl-*p*-tolylhydrazin, Zimtaldehyd-[allyl-*p*-tolylhydrazon]**  $C_{18}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus der Lösung von salzsaurem  $\alpha$ -Allyl-*p*-tolylhydrazin und Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) in Gegenwart von Natriumacetat (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **26**, 2180). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 118°.

***p*-Tolylhydrazono-nitroacetaldoxim**  $C_9H_{10}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : N \cdot OH$  s. S. 523.

**Acetonyliden-*p*-tolylhydrazin, 1-*p*-Tolylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -*p*-tolylhydrazono-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -*p*-tolylhydrazon**  $C_{10}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -*p*-tolylhydrazono-buttersäure (S. 524) über ihren Schmelzpunkt (v. RICHTER, MÜNZER, *B.* **17**, 1929). Beim Erwärmen des  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -*p*-tolylhydrazono-buttersäure-äthylesters (S. 525) mit Natronlauge (v. R., M.). — Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). *F.*: 114—115°. Wenig löslich in heißem Wasser und in wäßr. Alkalien.

**$\alpha$ , $\gamma$ -Dinitro- $\alpha$ , $\gamma$ -bis-*p*-tolylhydrazono-propan**  $C_{17}H_{18}O_4N_6 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2)_2]_2CH_2$  s. S. 518.

**Diacetyl-mono-p-tolylhydrazon**  $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ .

a) Präparat von Japp, Klingemann. *B.* Beim Erhitzen einer wäbr. Lösung von Diacetyl mit salzsaurem p-Tolylhydrazin und Natriumacetat (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 225). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 161°.

b) Präparat von Favrel. *B.* Aus Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 791) und p-Toluoldiazoniumchlorid in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 338). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120°.

**Diacetyl-oxim-p-tolylhydrazon**  $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(N : OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diacetylmonoxim (Bd. I, S. 772) und p-Tolylhydrazin auf dem Wasserbad (PONZIO, *G.* 31 II, 414). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 169°.

**Diacetyl-bis-p-tolylhydrazon, Diacetyl-p-tolylsazon**  $C_{18}H_{22}N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)]_2$ . *B.* Bei der Einw. von p-Tolylhydrazin auf Diacetyl in äther. Lösung (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 225). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure-p-tolylhydrazon (J., K.). — Gelbes Krystallpulver. F: 229—230°.

**3-p-Tolylhydrazon des Pentandions-(2.3),  $\beta$ -Oxo- $\gamma$ -p-tolylhydrazono-pentan**  $C_{12}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Äthyl-acetylaceton (Bd. I, S. 794) in essigsaurer Lösung (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 341). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 137—138°.

**Chinon-mono-p-tolylhydrazon**  $C_{13}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 2'-Oxy-4-methyl-azobenzol und 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.]

**p-Chinon-imid-p-tolylhydrazon**  $C_{13}H_{13}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NH$ . Vgl. hierzu 4'-Amino-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2172.

**p-Chinon-p-tolylhydrazon-benzalhydrazon**  $C_{20}H_{18}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : N : CH \cdot C_6H_5$  und analoge Verbindungen. Vgl. hierzu 4'-Benzalhydrazino-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  und analoge Verbindungen, Syst. No. 2188.

**p-Chinon-sulfohydrazon-p-tolylhydrazon**  $C_{13}H_{14}O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot SO_3H$ . Vgl. hierzu 4'-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ , Syst. No. 2188.

**Methyl-chinon-mono-p-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Oxy-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Methyl-chinon-imid-p-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : NH$ . Vgl. hierzu die Artikel Amino-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2173.

**3.5-Dimethyl-o-chinon-[p-tolylhydrazon]-(1)**  $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : O$ . Vgl. hierzu 2-Oxy-3.5.4'-trimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ , Syst. No. 2114.

**Phenacal-p-tolylhydrazin,  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -p-tolylhydrazono- $\alpha$ -phenyl-äthan, Phenylglyoxal- $\omega$ -p-tolylhydrazon**  $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von p-Toluoldiazoniumchlorid auf die Kaliumverbindung des Benzoylessigesters (Bd. X, S. 674) und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge (STIERLIN, *B.* 21, 2124). — Gelbbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 122—123°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

**Naphthochinon-mono-p-tolylhydrazon**  $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu die Artikel p-Toluolazo-naphthol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2119, 2120.

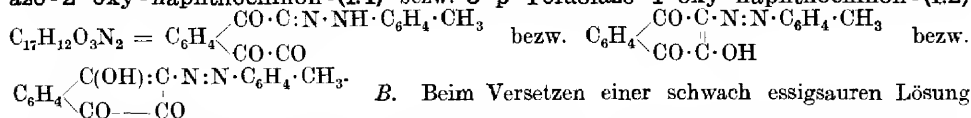
**Naphthochinon-imid-p-tolylhydrazon**  $C_{17}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : NH$ . Vgl. hierzu die Artikel p-Toluolazo-naphthylamin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2180, 2181.

**1.3-Bis-p-tolylhydrazon des Propanon-(2)-dials-(1.3),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-p-tolylhydrazono-propan**  $C_{17}H_{18}ON_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH]_2CO$ . *B.* Aus Acetondicarbonsäure (Bd. III, S. 789) in Wasser durch Versetzen mit p-Toluoldiazoniumchlorid und Natriumacetat unter Eiskühlung (v. PECHMANN, VANINO, *B.* 27, 221; vgl. dazu v. P., JENISCH, *B.* 24, 3257). — Rote Nadeln (aus Aceton). Wird bei 170° braun und schmilzt unter Zersetzung bei 192—193°; schwer löslich; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (v. P., V.).

**2-p-Tolylhydrazon des Cyclohexantrions-(1.2.3) (p-Toluolazodihydroresorcin)**  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} \nearrow CO \cdot CH_2 \\ \searrow CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$ . *B.* Man gibt zu einer mit Soda versetzten wäbrigen Lösung von Dihydroresorcin (Bd. VII, S. 554) p-Toluoldiazoniumchlorid (VORLÄNDER, *A.* 294, 272). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179°.

**Diimid-phenylhydrazon-p-tolylhydrazon des Cyclohexentetrans**  $C_{19}H_{18}N_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : (C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_5 : (NH)_2) \cdot$  Vgl. hierzu 4-Benzolazo-2-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3) und 2-Benzolazo-4-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3)  $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N) (C_6H_5 \cdot N : N) C_6H_5 (NH)_2$ , Syst. No. 2183.

**1.3.4-Trioxo-2-p-tolylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)** bezw. **3-p-Toluolazo-2-oxy-naphthochinon-(1.4)** bezw. **3-p-Toluolazo-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**



*B.* Beim Versetzen einer schwach essigsauren Lösung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit p-Toluoldiazoniumchlorid in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (KEHRMANN, GOLDENBERG, *B.* 30, 2128). — Hellrote Nadelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

**Monoxim**  $C_{17}H_{13}O_3N_3 = C_{10}H_4 : (O)_2 : (N \cdot OH) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung des 1.3.4-Trioxo-2-p-tolylhydrazono-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) in sehr verd. Natronlauge mit alkal. Hydroxylaminlösung (KEHRMANN, GOLDENBERG, *B.* 30, 2128). — Braungelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 176—178° unter Zersetzung.

**Salicylal-p-tolylhydrazin, Salicylaldehyd-p-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Auf Zusatz von 4 g Salicylaldehyd zu einer heißen Lösung von 5 g salzsaurem p-Tolylhydrazin in 45 g Alkohol (BLITZ, SIEDEN, *A.* 324, 324). — Weißlich-gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.* 142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser. — Liefert in wäßrig-alkoholischer Alkalilösung bei der Oxydation mit Luftsauerstoff Salicil-p-tolylsazon (s. u.).

**Salicylal-methyl-p-tolyl-hydrazin, Salicylaldehyd-[methyl-p-tolylhydrazon]**  $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-p-tolylhydrazin und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (LABHARDT, v. ZEMBRZUSKI, *B.* 32, 3063). — Schwach gelbliche Nadeln. *F.* 85—86°.

**Anisal-p-tolylhydrazin, Anisaldehyd-p-tolylhydrazon**  $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und salzsaurem p-Tolylhydrazin (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 272). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.* 136°.

**Oxy-chinon-mono-p-tolylhydrazon**  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Dioxy-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-p-tolylhydrazon, Vanillin-p-tolylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Beim Versetzen der wäßr. Lösung von salzsaurem p-Tolylhydrazin mit einer alkoh. Lösung von Vanillin (Bd. VIII, S. 247) (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 273). — Weiße Nadeln (aus 2 Vol. Wasser + 1 Vol. Alkohol). *F.* 127°.

**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[p-tolylhydrazon]-(2)**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 6-Oxy-5-methoxy-4'-methyl-3-allyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**Dioxy-chinon-mono-p-tolylhydrazon**  $C_{13}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH)_2 : O$ . Vgl. hierzu 2',4',6'-Trioxo-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

**2,2'-Dioxy-benzil-bis-p-tolylhydrazon, Salicil-p-tolylsazon**  $C_{23}H_{26}O_2N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot OH)]_2$ .

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Salicylaldehyd-p-tolylhydrazon (s. o.) durch Luftpolymerisation in alkoholisch-alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur (BLITZ, SIEDEN, *A.* 324, 325). Aus der bei 266° schmelzenden Form durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge und Fällen der kalten verdünnten Lösung durch Kohlendioxyd (B., S.). — Amorpher gelber Niederschlag. *F.* 243°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol. Geht beim Erwärmen für sich oder in Lösung in die bei 266° schmelzende Form über.

b) Höhererschmelzende Form. *B.* Aus der bei 243° schmelzenden Form durch kurze Zeit währendes Sieden mit Eisessig (B., S., *A.* 324, 325). — Gelblichweiße Nadeln (aus Eisessig). *F.* 266°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

**4,6-Bis-p-tolylhydrazon des Cyclohexen-(1)-ol-(1)-tetrans-(3.4.5.6)**  $C_{20}H_{18}O_3N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : )_2 C_6H(OH) : (O)_2$ . Vgl. hierzu Bis-p-toluolazo-phloroglucin  $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N)_2 C_6H(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

**Oxy-methoxy-benzoyl-chinon-mono-p-tolylhydrazon**  $C_{21}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H(CO \cdot C_6H_3)(O \cdot CH_3)(OH) : O$ . Vgl. hierzu p-Toluolazocotin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H(CO \cdot C_6H_3)(O \cdot CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2137.

[d-Glykosen]-bis-p-tolylhydrazon, p-Tolyl-d-glykosazon  $C_{26}H_{26}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glykose und p-Tolylhydrazin (RASCHEN, *A.* **239**, 229). — F: 193—194°.

**3.5-Bis-p-tolylhydrazon des 1-[β-(4-Oxy-phenyl)-propionyl]-cyclohexen-(1)-ol-(2)-tetrone-(3.4.5.6)**  $C_{29}H_{26}O_5N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N :)_2 C_6(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)(OH)(O)_2$ . Vgl. hierzu Bis-p-toluolazo-phloretin  $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N)_2 C_6(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)(OH)_3$ , Syst. No. 2137.

**N'-Formyl-N-p-tolylhydrazin, β-Formyl-p-tolylhydrazin**  $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 50%iger Ameisensäure mit 1 Mol.-Gew. p-Tolylhydrazin bis zum beginnenden Kochen (GIOVETTI, *G.* **39** II, 655). Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von p-Tolylhydrazin in Chloroform und Alkohol mit alkoh. Kalilauge, neben 1.4-Di-p-tolyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid-(1.4) (Syst. No. 4013) (RUHEMANN, *Soc.* **55**, 247). Beim Erhitzen von p-Tolylhydrazin mit Formamid auf 130° (R.). Aus N-Nitroso-formanilid (Bd. XII, S. 581) und p-Tolylhydrazin in Benzol (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4875). Aus N-Nitroso-N'-formyl-N-p-tolylhydrazin (S. 528) beim Erhitzen mit Wasser (G.). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Wasser). F: 166,5° (W., St.), 164° (G.; R.). Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther (G.; R.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid braunrot wird (W., St.).

**N'-Formyl-N.N-di-p-tolylhydrazin**  $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Beim Kochen von N'-Formyl-N-p-tolylhydrazin (s. o.) mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* **25**, 1079). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 146°.

**Benzaldehyd-[acetyl-p-tolylhydrazon]**  $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von Benzaldehyd-p-tolylhydrazon (S. 513) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. PEGEMANN, RUNGE, *B.* **27**, 1698). Aus Benzaldehyd und α-Acetyl-p-tolylhydrazin (v. P., R.). — Nadeln. F: 132,5°.

**2.2'-Diacetoxy-benzil-bis-[acetyl-p-tolylhydrazon]**  $C_{36}H_{34}O_6N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Aus der höherschmelzenden Form des Salicyl-p-tolylsazons (S. 515) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, SIEDEN, *A.* **324**, 327). — Farblose Prismen (aus Eisessig). F: 228°. Leicht löslich in Eisessig und Acetanhydrid, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**N'-Acetyl-N-p-tolylhydrazin, β-Acetyl-p-tolylhydrazin**  $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Tolylhydrazin und Eisessig (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* **25**, 1080). — Blättchen. F: 121° (G., J., Hö.), 127° (BÖLSING, TAFEL, *B.* **25**, 1554 Anm.).

**β-[α-Oximino-äthyl]-p-tolylhydrazin, Acethydroximsäure-p-tolylhydrazid bezw. [α-Hydroxylamino-äthyliden]-p-tolylhydrazin, Acethydroxamsäure-p-tolylhydrazon**  $C_9H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_3$  bezw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf die ammoniakalische Lösung des p-Toluolazo-acetaldoxims (Syst. No. 2096) (VOSWINCKEL, *B.* **32**, 2492; **35**, 3271; vgl. BAMBERGER, *B.* **35**, 756). — Blättchen (aus Alkohol). F: 122°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (V.).

**N'-Acetyl-N.N-di-p-tolylhydrazin**  $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von N-Nitroso-p-p-ditolylamin (Bd. XII, S. 983) mit Zinkstaub und Essigsäure (LEHNE, *B.* **13**, 1546; vgl. VESELY, HAAS, *C.* **1927** II, 2276. Aus β-Acetyl-p-tolylhydrazin (s. o.) durch Oxydation mit Kupfersulfat und Ammoniak (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, *B.* **25**, 1080) oder mit Kupferacetat (BÖLSING, TAFEL, *B.* **25**, 1554). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (G., J., H.), 171—172° (L.), 170° (B., T.). Löst sich in verd. Mineralsäuren erst beim Kochen (L.).

**[α-Nitro-äthyliden]-p-tolylhydrazin (p-Toluolazo-nitroäthan)**  $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des Nitroäthans (Bd. I, S. 99) und p-Toluoldiazoniumnitrat (BARBIERI, *B.* **9**, 387). — Stahlgänzende, orangerote Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 133° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkalien mit intensiv-roter, in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

**N oder N'-Acetyl-N-phenyl-N'-p-tolylhydrazin, β oder α-Acetyl-β-phenyl-p-tolylhydrazin, 4-Methyl-N' oder N-acetyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$  oder  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 1-stdg. Digerieren von 0,5 g 4-Methyl-hydrazobenzol (S. 511) mit 2 g Essigsäureanhydrid (JACOBSON, LISCHKE, *A.* **303**, 370). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 140°. Fast unlöslich in Ligroin.

**N.N'-Diacetyl-N-phenyl-N'-p-tolylhydrazin, α,β-Diacetyl-β-phenyl-p-tolylhydrazin, 4-Methyl-N.N'-diacetyl-hydrazobenzol**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1 Tl. 4-Methyl-hydrazobenzol mit 5 Tln.

Essigsäureanhydrid (J. L., A. 303, 370). — Stäbchen (aus Ligroin). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**N'-Propionyl-N-p-tolyl-hydrazin**,  $\beta$ -Propionyl-p-tolylhydrazin  $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Tolylhydrazin beim Kochen mit Propionsäure (GATTERMANN, JOHNSON, HÖLZLE, B. 25, 1080). — Nadeln (aus Wasser). F: 170°.

**N'-Propionyl-N,N-di-p-tolyl-hydrazin**  $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Propionyl-p-tolylhydrazin (s. o.) durch Oxydation mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (G., J., H., B. 25, 1076, 1080). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 171,5°.

**N'-Isobutyryl-N-p-tolyl-hydrazin**,  $\beta$ -Isobutyryl-p-tolylhydrazin  $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus p-Tolylhydrazin und Isobuttersäure bei 120° (BRUNNER, M. 27, 1188). — Blättchen. F: 147—148°. — Gibt beim Erhitzen mit Kalk auf 220—240° 3.3.5-Trimethyl-oxindol  $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ NH \end{smallmatrix} > CO$  (Syst. No. 3183).

**[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-p-tolylhydrazin** ( $\gamma$ -p-Toluolazo- $\gamma$ -nitro- $\alpha$ -propylen)  $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$ . B. Aus der Natriumverbindung des  $\gamma$ -Nitro- $\alpha$ -propylens (Bd. I, S. 203) und p-Toluoldiazoniumsulfat in Gegenwart von Natriumacetat (ASKENASY, V. MEYER, B. 25, 1705). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

**N'-Benzoyl-N-p-tolyl-hydrazin**,  $\beta$ -Benzoyl-p-tolylhydrazin  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. p-Tolylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in wasserfreier ätherischer Lösung (PONZIO, CHARRIER, G. 39 I, 630). Aus Benzoyl-p-tolyl-diimid  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2096) in alkoh. Lösung durch Reduktion mit Zink + Essigsäure (Po., CH.). Aus N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylobenzol (Syst. No. 2096) durch Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol (v. PECHMANN, RUNGE, B. 27, 1696). — Weiße Blättchen (aus Benzol). F: 145—146° (Po., CH.), 146° (v. PE., R.). Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, leicht in warmem, schwer in kaltem Benzol, ziemlich schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther (Po., CH.).

**N'-Benzoyl-N,N-di-p-tolyl-hydrazin**  $C_{21}H_{20}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Wurde erhalten, als 5 g N'-Acetyl-N,N-di-p-tolyl-hydrazin (F: 171—172°) (S. 516) und 4 g Benzoylchlorid in benzolischer Lösung am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung gekocht wurden (LEHNE, B. 13, 1547; vgl. VESELY, HAAS, C. 1927 II, 2276). — Nadeln (aus Benzol). F: 186,5°.

**N-Benzoyl-N,N'-di-p-tolyl-hydrazin**, 4,4'-Dimethyl-N-benzoyl-hydrazobenzol, N-Benzoyl-p,p'-hydrazotoluol  $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus p,p'-Hydrazotoluol (S. 511) und Benzoylchlorid in alkoh. Lösung bei Gegenwart von gelöschtem Kalk (BREHRINGER, BUSCH, B. 36, 140). — Prismatische Nadeln (aus siedendem Ligroin). F: 189°. Leicht löslich in Alkoholen, Aceton und Chloroform, schwer in Äther.

**N,N-Dibenzoyl-N-p-tolyl-hydrazin**,  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-p-tolylhydrazin  $C_{21}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Man setzt diazotiertes p-Toluidin mit Kaliumsulfat um, reduziert das Reaktionsprodukt mit Zinkstaub und Essigsäure und erhitzt das erhaltene Kaliumsalz der so entstandenen p-Tolylhydrazin- $\beta$ -sulfonsäure mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Chloroform als Verdünnungsmittel 1—2 Tage auf dem Wasserbad unter Rückfluß (E. FISCHER, B. 8, 592). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188°.

**N'-p-Toluyyl-N-p-tolyl-hydrazin**,  $\beta$ -p-Toluyyl-p-tolylhydrazin  $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. p-Tolylhydrazin in Äther und 1 Mol.-Gew. p-Toluyylchlorid (Bd. IX, S. 486) unter Eiskühlung (GIOVETTI, G. 39 II, 656). Aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -p-toluyyl-p-tolylhydrazin (S. 528) beim Erhitzen mit Wasser (G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol, leicht in Chloroform und Eisessig.

**Oxalsäure-äthylester-p-tolylhydrazid**,  $\beta$ -Äthoxalyl-p-tolylhydrazin  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von p-Tolylhydrazin mit Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) (FREUND, THULO, B. 24, 4198). — Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). F: 133°. — Beim Erhitzen mit Phosgen (Bd. III, S. 13) in Benzol auf 100° entsteht 4-p-Tolyl-1.3.4-oxdiazolon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} \begin{smallmatrix} N \\ | \\ OC \text{---} O \text{---} C \end{smallmatrix} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 4602).

**Imino-p-tolylhydrazino-essigsäure-äthylester** bzw. **Amino-p-tolylhydrazono-essigsäure-äthylester**  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(=NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , **Oxalsäure-äthylester-[ $\omega$ -p-tolyl-amidrazon]**<sup>1)</sup>. B. Bei

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

$\frac{1}{2}$ -stdg. Verreiben von Oxalsäure-äthylester-[chlorid-p-tolyhydrazon] (s. u.) mit Ammoniak (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* 87, 1865). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 149—150°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe. — Beim mehrtägigen Stehen mit Ammoniak entsteht das Amid (s. u.).

**Imino-p-tolyhydrazino-essigsäure-amid** bzw. **Amino-p-tolyhydrazono-essigsäure-amid**  $C_9H_{13}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ , **Oxalsäure-amid-[ $\omega$ -p-tolyl-amidrazon]<sup>1)</sup>, **Oxamidsäure-[ $\omega$ -p-tolyl-amidrazon]<sup>1)</sup>. B. Bei 4-tägigem Stehen von Imino-p-tolyhydrazino-essigsäure-äthylester bzw. Amino-p-tolyhydrazono-essigsäure-äthylester (S. 517) mit Ammoniak (B., L., *Soc.* 87, 1866). — Fast farblose Platten (aus Alkohol). F: 171—172°.****

**p-Tolyhydrazono-chloressigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester-[chlorid-p-tolyhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Toluoldiazoniumacetat und  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) (FAVREL, *O. r.* 134, 1313; BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* 87, 1863). Durch Einw. von Chlor auf  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -p-tolyhydrazono-buttersäure-äthylester (p-Toluolazo-acetessigsäure-äthylester, S. 525) (B., L.). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 103—104° (F.), 99—100° (B., L.). Lichtempfindlich (F.).

**p-Tolyhydrazono-bromessigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester-[bromid-p-tolyhydrazon]**  $C_{11}H_{13}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Toluoldiazoniumacetat und  $\alpha$ -Brom-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 664) (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* 87, 1854, 1863). Bei der Einw. von Brom auf  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -p-tolyhydrazono-buttersäure-äthylester (p-Toluolazo-acetessigsäure-äthylester, S. 525) (B., L.). — Hellgelbe Platten (aus Alkohol). F: 90—91°.

**p-Tolyhydrazono-bromessigsäure-l-menthylester, Oxalsäure-l-menthylester-[bromid-p-tolyhydrazon]**  $C_{19}H_{27}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Aus p-Toluoldiazoniumacetat und  $\alpha$ -Brom-acetessigsäure-l-menthylester (Bd. VI, S. 40) in verd. Alkohol (LAPWORTH, *Soc.* 83, 1128). Bei der Einw. von Brom auf  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -p-tolyhydrazono-buttersäure-l-menthylester (p-Toluolazo-acetessigsäure-l-menthylester, S. 525) in Eisessig (L.). — Gelbe durchsichtige Pyramiden (aus Essigester). F: 155—156°.  $[a]_D^{20}$ : —86,95° (0,4043 g in 25 ccm Benzol).

**Malonsäure-[ $\alpha$ -p-tolyl-hydrazid]-[ $\beta$ -p-tolyl-hydrazid]**  $C_{17}H_{20}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 1-p-Tolyl-3,5-dioxo-pyrazolidin, Syst. No. 3587.

**$\alpha,\gamma$ -Dinitro- $\alpha,\gamma$ -bis-p-tolyhydrazono-propan ( $\alpha,\gamma$ -Bis-p-toluolazo- $\alpha,\gamma$ -dinitro-propan)**  $C_{17}H_{18}O_4N_6 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2)]_2 \cdot CH_2$ . B. Aus p-Toluoldiazoniumsulfat und der Natriumverbindung des 1,3-Dinitro-propan (Bd. I, S. 117) in Gegenwart von Natriumacetat (KEPPLER, V. MEYER, *B.* 25, 1712). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 199°.

**[d-Camphersäure]-mono-p-tolyhydrazid**  $C_{17}H_{24}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_5H_5(CH_2)_3 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit 1 Mol.-Gew. p-Tolyhydrazin auf 130° (CHAPLIN, *B.* 25, 2568). — Prismatische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 193°. Sehr schwer löslich in Petroläther, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol und warmem Chloroform. Geht bei 200° in N-p-Toluidino-camphersäure-imid  $C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 3202) über.

**4-Phenyl-2-p-tolyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kochen von N.N'-Di-p-tolyl-N-anilinoformyl-formazan  $(CH_3 \cdot C_6H_4)(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)N \cdot N : CH \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 2096) mit Alkohol und 20%iger Schwefelsäure (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1374). — Farblose Blätter (aus Alkohol). F: 184—185°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol. — Liefert mit salpetriger Säure N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941). Lagert sich beim Schmelzen unter Luftabschluß partiell in 4-Phenyl-1-p-tolyl-semicarbazid (S. 520) um. —  $C_{14}H_{15}ON_3 + HCl$ . Nadelchen (aus alkoholischer Salzsäure + Äther). F: 170° (Zers.). Wird von Wasser zerlegt.

**N-Amino-N-p-tolyl-guanidin**  $C_8H_{12}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . B. Ein Gemisch von salzsaurem N-Amino-N-p-tolyl-guanidin mit salzsaurem p-Toluidino-guanidin (S. 520) erhält man beim Kochen von salzsaurem p-Tolyhydrazin mit Cyanamid (Bd. III, S. 74) in alkoh. Lösung; man verjagt den Alkohol und versetzt mit Salzsäure, worauf sich das salzsaure p-Toluidino-guanidin abscheidet; man dampft das Filtrat ein, löst den sirupösen Rückstand in Wasser, versetzt mit Benzaldehyd und führt das leicht lösliche salzsaure N-Benzalamino-N-p-tolyl-guanidin (S. 519) durch Zusatz von Alkalinitrat in das schwer

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

lösliche Nitrat über; dieses spaltet sich beim Kochen mit salpetersäurehaltigem Wasser in Benzaldehyd und salpetersaures N-Amino-N-p-tolyl-guanidin; man behandelt letzteres mit konz. Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* 26 II, 189, 191). — Öl, das nach einiger Zeit krystallinisch wird. — Reduziert FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. —  $C_8H_{12}N_4 + HNO_3$ . Krystalle. F:  $119^{\circ}$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**4-Methyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_6H_{13}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus p-Tolylhydrazin und Methylsenfö (Bd. IV, S. 77) in Alkohol in der Kälte (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1084). — Krystalle. F:  $119^{\circ}$ ; schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol (M.). — Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure in 4-Methyl-1-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 520) über (M.).

**4-Phenyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus p-Tolylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol in der Kälte (MARCKWALD, *B.* 25, 3106, 3107; 32, 1083, 1084; vgl. DIXON, *Soc.* 61, 1014). — Krystallinisch. Sintert gegen  $117^{\circ}$  (D.). Schmilzt bei  $123^{\circ}$  (M., *B.* 25, 3107). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (M., *B.* 25, 3107). — Geht beim Schmelzen (M., *B.* 25, 3107), bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol (D.), sowie beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (M., *B.* 32, 1083) in 4-Phenyl-1-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 520) über.

**4-[4-Chlor-phenyl]-2-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{14}N_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus p-Tolylhydrazin und 4-Chlor-phenylsenfö in alkoh. Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* 32, 1084). — Krystalle. F:  $145^{\circ}$  (M.). Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure in 4-[4-Chlor-phenyl]-1-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 521) über (M.).

**4-o-Tolyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus p-Tolylhydrazin und o-Tolylsenfö in alkoh. Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1084) oder bei gelindem Erwärmen (DIXON, *Soc.* 61, 1015). — Prismen. F:  $130-131^{\circ}$  (D.; M.). — Geht beim Schmelzen (D.), sowie beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (M.) in 4-o-Tolyl-1-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 521) über.

**2,4-Di-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus p-Tolylhydrazin und p-Tolylsenfö in alkoh. Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1084) oder bei gelindem Erwärmen (DIXON, *Soc.* 61, 1018). — Krystalle. F:  $124-125^{\circ}$  (D.; M.). — Geht beim Schmelzen (D.), sowie beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (M.) in 1,4-Di-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 521) über.

**2-p-Tolyl-4-benzyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320; BUSCH, BLUME, *J. pr.* [2] 67, 258 Anm. — *B.* Beim Erwärmen von p-Tolylhydrazin und Benzylsenfö in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* 61, 1022). — Prismen (aus Alkohol). F:  $120-121^{\circ}$  (D.).

**2-p-Tolyl-4-[2,4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{16}H_{19}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus p-Tolylhydrazin und 2,4-Dimethyl-phenylsenfö in alkoh. Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1084). — Krystalle. F:  $152^{\circ}$  (M.). — Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure in 1-p-Tolyl-4-[2,4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 521) über (M.).

**2-p-Tolyl-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{16}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320. — *B.* Aus p-Tolylhydrazin und β-Naphthylsenfö in alkoh. Lösung in der Kälte (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1086). — Krystalle. F:  $125^{\circ}$  (M.). — Geht beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure in 1-p-Tolyl-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid über (M.).

**4-Phenyl-2-p-tolyl-1-isopropyliden-thiosemicarbazid**, Aceton-[4-phenyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid]  $C_{17}H_{19}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[N:C(CH_3)_2] \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erhitzen äquimolekular Mengen Aceton-p-tolylhydrazin (S. 513) und Phenylsenfö auf  $120^{\circ}$  (ARNOLD, *B.* 30, 1017). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $164^{\circ}$ .

**4-Phenyl-2-p-tolyl-1-benzal-semicarbazid**, Benzaldehyd-[4-phenyl-2-p-tolyl-semicarbazid]  $C_{21}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch gelindes Erwärmen von 4-Phenyl-2-p-tolyl-semicarbazid (S. 518) mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1374). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $176-177^{\circ}$ . Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer löslich in Äther.

**N-Benzalamino-N-p-tolyl-guanidin**  $C_{15}H_{16}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(NH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem N-Amino-N-p-tolyl-guanidin (S. 518) und Benzaldehyd; man setzt es mit Kaliumnitrat um und zerlegt das erhaltene



N-Benzalamino-N-p-tolyl-guanidin-nitrat in wäbr. Lösung mit Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* **26** II, 189, 191). — Krystallinisch. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (P.). —  $C_{15}H_{16}N_4 + HNO_3$ . Wachsgelbe Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (NEGRI, *G.* **26** II, 190; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 182). F: 214° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in der Wärme (P.). — Pikrat  $C_{15}H_{16}N_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 218°; wenig löslich in Wasser und Alkohol (P.).

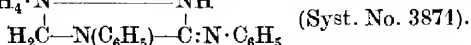
p-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester, [ $\beta$ -p-Tolyl-hydrazino]-ameisensäure-äthylester,  $\omega$ -p-Tolyl-carbazinsäure-äthylester  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Tolylhydrazin und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **34**, 2338). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89–90°. Leicht löslich.

1-p-Tolyl-semicarbazid  $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsauerm p-Tolylhydrazin und Kaliumcyanat in konzentrierter wäbriger Lösung (BAMBERGER, *B.* **35**, 1428; vgl. YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 368). Bei 4–6-stdg. Erhitzen von p-Tolylhydrazin mit 2 Mol.-Gew. Harnstoff auf 150–160° (PINNER, *B.* **21**, 1222). — Blättchen oder Nadeln. F: 190–191° (korr.) (B.), 187–188° (Y., S.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (B.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verd. Schwefelsäure entsteht p-Toluolazameisensäure-amid (Syst. No. 2096) (Y., S.; B.).

4-Phenyl-1-p-tolyl-semicarbazid  $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Schmelzen von 4-Phenyl-2-p-tolyl-semicarbazid (S. 518) unter Luftabschluß (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1375). Aus p-Tolylhydrazin und Phenylisocyanat (B., F.). — Nadeln (aus Essigester). F: 171°. — Wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 180° partiell in eine bei 198° unter Zersetzung schmelzende, in Essigester schwer lösliche Verbindung um.

p-Toluidino-guanidin  $C_8H_{12}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH) \cdot NH_2$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH_2)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen der alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von Cyanamid und salzsauerm p-Tolylhydrazin; man verjagt den größten Teil des Alkohols und versetzt den Rückstand mit etwas Wasser und Salzsäure (PELLIZZARI, CUNEO, *G.* **24** I, 458). —  $C_8H_{12}N_4 + HCl$ . Schuppen. F: 196,5°. —  $C_8H_{12}N_4 + HNO_3$ . Blättchen. F: 181°. Schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — Pikrat  $C_8H_{12}N_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F: 212°. —  $2 C_8H_{12}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Orangerote Krystalle.

N''-p-Toluidino-N,N'-diphenyl-guanidin  $C_{20}H_{20}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) und p-Tolylhydrazin (BUSCH, MEHRTEKS, *B.* **38**, 4067 Anm. 3). — Nadeln. F: 152°. — Liefert mit Formaldehyd 4-Phenyl-1-p-tolyl-3-phenylimino-triazolidin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \text{---} NH$



1.5-Di-p-tolyl-carbohydrazid  $C_{15}H_{15}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH)_2CO$ . B. Bei 5-stdg. Kochen von 2 Mol.-Gew. p-Tolylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Urethan (Bd. III, S. 22) (FREUND, THLO, *B.* **24**, 4197). — Tafeln (aus Alkohol). F: 210°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

2-Phenyl-5-p-tolyl-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure-äthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (S. 311) und p-Tolylhydrazin (BUSCH, *C.* **1901** I, 936). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

1-p-Tolyl-thiosemicarbazid  $C_8H_{11}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Beim Erwärmen von salzsauerm p-Tolylhydrazin mit Ammoniumrhodanid in Alkohol am Rückflußkühler (PELLIZZARI, FERRO, *G.* **28** II, 560). — Blätter (aus Alkohol, Äther oder Benzol). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Benzol und Äther, sehr wenig in warmem Wasser.

4-Methyl-1-p-tolyl-thiosemicarbazid  $C_9H_{13}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — B. Aus 4-Methyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 519) durch Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — F: 169–170° (M.).

4-Allyl-1-p-tolyl-thiosemicarbazid  $C_{11}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Allylsenöl (Bd. IV, S. 214) und p-Tolylhydrazin (AVENARIUS, *B.* **24**, 269). — Nadelchen. F: 128°.

4-Phenyl-1-p-tolyl-thiosemicarbazid  $C_{14}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — B. Aus 4-Phenyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 519) durch Schmelzen (MARCKWALD, *B.* **25**, 3107), durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol (DIXON, *Soc.* **61**, 1014), zweckmäßig durch Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (M., *B.* **32**, 1083). — F: 175° (M.), 172° (D.).

**4-[4-Chlor-phenyl]-1-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{14}N_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 4-[4-Chlor-phenyl]-2-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 519) durch Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — F: 146,5° (M).

4-o-Tolyl-1-p-tolyl-thiosemicarbazid  $C_{15}H_{17}N_3S=CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* aus p-Tolylhydrazin und o-Tolylsenföf in siedender alkoholischer Lösung (DIXON, *Soc.* **61**, 1015). Aus 4-o-Tolyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 519) durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt (D.), zweckmäßig durch Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — Prismen. Schmilzt bei 162—163° unter Gasentwicklung (D.; M.).

**1.4-Di-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus p-Tolylhydrazin und p-Tolylsenföhl beim Mischen der siedenden alkoholischen Lösungen (DIXON, *Soc.* **61**, 1018). Aus 2.4-Di-p-tolyl-thiosemicarbazid (S. 519) beim Schmelzen (D.), zweckmäßig durch Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — Prismen. Schmilzt bei 153—154° unter Gasentwicklung (D.; M.).

**1-p-Tolyl-4-benzyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem 3-p-Tolyl-2-phenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiadiazolin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4625) und Benzylamin bei Wasserbadtemperatur (BUSCH, BLUME, *J. pr.* [2] **67**, 258). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

**1-p-Tolyl-4-[2,4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{16}H_{19}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus 2-p-Tolyl-4-[2,4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 519) durch Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1084). — F:  $170^\circ$  (M).

**1-p-Tolyl-4- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ ). Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — *B.* Aus p-Tolyldiazin und  $\alpha$ -Naphthylsenfö in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1086). — F: 184° (M).

**1-p-Tolyl-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{18}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus 2-p-Tolyl-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid (S. 519) durch Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Salzsäure (MARCKWALD, B. 32, 1083, 1086). — F: 184°.

**15-Di-p-tolyl-thiocarbohydrazid**  $C_{15}H_{18}N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH)_2CS$ . *B.* Beim Schmelzen des p-Tolyldiazinsalzes der p-Tolyldiazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure (s. u.) (FREUND, THILO, *B. 24*, 4194). — Blättchen (aus Benzol). F: 121°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem. — Geht beim Kochen mit alkoh. Kali in p-Toluolazothioameisensäure-p-tolyldiazid (Syst. No. 2096) über.

**2-Phenyl-5-p-tolyl-thiocarbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{17}H_{20}O_2N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure-äthylester- $\alpha$ -thiocarbonsäurechlorid (S. 313) und p-Tolylhydrazin in Äther (BUSCH, GROHMANN, *B.* 34. 2330). — Nadelbüschel (aus Alkohol). *F.*: 133°.

**p-Tolyldiazazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure,  $\omega$ -p-Tolyl-dithiocarbazinsäure**  $C_8H_{10}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2H$ . B. Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von 20 g p-Tolyldiazazin in 50 ccm absol. Alkohol 25 g Schwefelkohlenstoff gibt, die zu einem Krystallbrei erstarrende Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in ca. 40 ccm Alkohol versetzt und die schnell sich klärende Flüssigkeit stark abkühlt (Busch, *J. pr.* [2] 60, 219). Das p-Tolyldiazazinsalz bildet sich beim Hinzufügen von Schwefelkohlenstoff zu einer äther. Lösung von p-Tolyldiazazin (FREUND, THELO, *B.* 24, 4194). — Die freie p-Tolyldiazazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure ist nicht bekannt. Das Kaliumsalz setzt sich mit Alkylhalogeniden in Alkohol schon in der Kälte zu den Estern der p-Tolyldiazazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure um (B.). Mit Äthylenbromid reagiert das Kaliumsalz in alkoh. Lösung unter Bildung des Äthylenesters des Dithiokohlensäure-p-tolyldiazazons

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \begin{cases} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{cases} \quad (\text{Syst. No. 2738}) \quad (\text{B.}; \text{B.}, \text{LANGENBRINK}, \text{J. pr. [2] 61, 337}).$$

Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Formaldehydlösung entsteht die Verbindung  

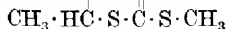
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} - \text{NH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \end{array}$$
 (Syst. No. 4543) (B.). —  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in

Wasser, etwas weniger in Alkohol (B.). — p-Tolylhydrazinsalz  $C_7H_{10}N_2 + C_8H_{10}N_2S_2$ . Zersetzt sich beim Umkrystallisieren, schmilzt bei 109–110° unter Bildung von 1.5-Di-p-tolyl-thiocarbohydrazid (s. o.) (F., Th.).

**Methylester**  $C_9H_{12}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Kaliumsalz der p-Tolyldiazazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure (s. o.) und Methyljodid in alkoh. Lösung (Busch, *J. pr.*

[2] 60, 220). — Nadeln. F: 149°. Leicht löslich. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Acetaldehyd in alkoh. Lösung 3-p-Tolyl-5-methylmercapto-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdots N$

$(Syst. No. 4506).$



**Äthylester**  $C_{10}H_{14}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Methyl-ester. — Säulen (aus Alkohol). F: 128° (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 220).

**Benzylester**  $C_{15}H_{16}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Analog dem Methyl-ester. — Nadeln. F: 146°; schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 220).

**1-p-Tolyl-1-acetyl-semicarbazid**  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Tafeln. F: 212,5°; löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol und Äther (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* 73, 369).

**1-p-Tolyl-1-benzoyl-semicarbazid**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Farblose Blätter. F: 218° (Y., S., *Soc.* 73, 369).

**$\alpha$  - Benzoyl - p - tolylhydrazin -  $\beta$  - dithiocarbonsäuremethylester,  $\omega$  - p - Tolyl -  $\omega$  - benzoyl - dithiocarbazinsäure - methylester**  $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 3-p-Tolyl-2-jod-5-methylmercapto-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4510) mit verd. Natronlauge oder Sodälösung (BUSCH, BLUME, *J. pr.* [2] 67, 259). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. schwer in Äther.

**Jodnitromethylen - p - tolylhydrazin (p - Toluolazo - jodnitromethan)**  $C_8H_8O_2N_3I = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C : N : NO_2$ . B. Bei der Einw. von p-Toluoldiazoniumchlorid auf Natrium-Jodnitromethan (Bd. I, S. 77) in wäbr. Lösung unter Eiskühlung (RUSSANOW, *B.* 25, 2636). — Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 108—110°. In Schwefelsäure mit carminroter Farbe löslich.

**Kohlensäure-phenylhydrazon-p-tolylhydrazon**  $C_8H_8N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazan  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH : N : N \cdot C_6H_5$ , Syst. No. 2096.

**Kohlensäure-bis-p-tolylhydrazon**  $C_{15}H_{16}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Vgl. hierzu N,N'-Di-p-tolyl-formazan  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH : N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , Syst. No. 2096.

**Kohlensäure - p - tolylhydrazon - acetylphenylhydrazon**  $C_{16}H_{16}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . Vgl. hierzu N-Phenyl-N'-p-tolyl-N-acetyl-formazan  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ , Syst. No. 2096.

**Kohlensäure-phenylhydrazon[acetyl-p-tolylhydrazon]**  $C_{16}H_{16}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-acetyl-formazan  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ , Syst. No. 2092.

**2.4-Diphenyl-1-p-tolyl-thiosemicarbazid oder 1.4-Diphenyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid**  $C_{20}H_{19}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Bei 12-stdg. Kochen von 1 g 4-Methylhydrazobenzol (S. 511) mit 0,76 g Phenylsenföl und 5 ccm Alkohol (JACOBSON, LISCHKE, *A.* 303, 371). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 152°.

**p-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid**  $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(COCl) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Eintragen einer Benzollösung von p-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (S. 520) in eine siedende 20%ige Toluollösung von Phosgen (BUSCH, HEINRICHS, *B.* 34, 2338; B., *C.* 1901 I, 936). — Nadelchen (aus Ligroin). F: 94°.

**p - Tolyhydrazin -  $\beta$  - carbonsäureäthylester -  $\alpha$  - carbonsäureanilid, 4 - Phenyl - 2-p-tolyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{17}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (s. o.) und Anilin (BUSCH, HEINRICHS, *B.* 34, 2338). — Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

**5 - Phenyl - 2 - p - tolyl - carbohydrazid - carbonsäure - (1) - äthylester**  $C_{17}H_{20}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure-äthylester- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (s. o.) und Phenylhydrazin (BUSCH, *C.* 1901 I, 936). — Nadelchen. F: 174—175°.

**p - Tolyhydrazin -  $\beta$  - carbonsäureäthylester -  $\alpha$  - thiocarbonsäurechlorid**  $C_{11}H_{13}O_2N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man läßt eine Ligroinlösung von p-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (S. 520) in siedendes überschüssiges Thiophosgen (Bd. III, S. 134) tropfen und kocht 1½—2 Stunden (BUSCH, GROHMANN, *B.* 34, 2326, 2330). — Gelbe Nadeln. F: 109—110°.

**5-Phenyl-2-p-tolyl-thiocarbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{17}H_{20}O_3N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Tolylhydrazin- $\beta$ -carbonsäure-

äthylester- $\alpha$ -thiocarbonsäurechlorid (S. 522) und Phenylhydrazin (BUSCH, GROHMANN, *B.* 34, 2331). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

**p-Tolylhydrazin -  $\alpha$ -carbonsäureäthylester -  $\beta$ -dithiocarbonsäuremethylester**  $C_{12}H_{16}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Tolylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure-methylester (S. 521) und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) in Benzollösung in Gegenwart von Pyridin (BUSCH, LINGENBRINK, *J. pr.* [2] 61, 335). Beim Auf-

kochen des 3-p-Tolyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolons-(2)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N-N$   
 $OC \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CH_3$   
 (Syst. No. 4577) mit alkoh. Kali (B., L.). — Nadeln (aus Äther + Gasolin). F: 111°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Hat saure Eigenschaften.

**Kohlensäure-p-tolylhydrazon-[4-phenyl-2-p-tolyl-semicarbazon]**  $C_{22}H_{24}ON_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:C:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Vgl. hierzu N,N'-Di-p-tolyl-N-anilino-formyl-formazan  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , Syst. No. 2096.

**[ $\alpha$ -Tolyl-hydrazino]-essigsäure**  $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 9 g Chloressigsäure mit 13 g Kaliumcarbonat in 20 ccm Wasser und 10 g p-Tolylhydrazin auf dem Wasserbade (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 75, 128). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich in siedendem Wasser.

**Äthylester**  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung der [ $\alpha$ -p-Tolyl-hydrazino]-essigsäure (B., M., *J. pr.* [2] 75, 129). — Der freie Ester ist ölig. —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 123—125°.

**[ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -p-tolyl-hydrazino]-essigsäure**  $C_{16}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, weniger in Benzol (B., M., *J. pr.* [2] 75, 129).

**[ $\beta$ -(3-Nitro-benzal)- $\alpha$ -p-tolyl-hydrazino]-essigsäure**  $C_{16}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Gelbe Nadeln. F: 191°; leicht löslich in warmem Alkohol, weniger leicht in Äther, schwer in Benzol (B., M., *J. pr.* [2] 75, 129).

**Äthylester**  $C_{18}H_{19}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Bei der Einw. von 3-Nitro-benzaldehyd auf das salzsaure Salz des [ $\alpha$ -p-Tolyl-hydrazino]-essigsäure-äthylesters (s. o.) in alkoh. Lösung unter Zusatz von Natriumacetat (B., M., *J. pr.* [2] 75, 130). — Gelbe Nadeln. F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in siedendem Benzol, ziemlich schwer in Äther.

**Anissäure-p-tolylhydrazid,  $\beta$ -Anisoyl-p-tolylhydrazin**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Anisoylchlorid (Bd. X, S. 163) und 2 Mol.-Gew. p-Tolylhydrazin in Äther (GROVETI, *G.* 39 II, 657). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Eisessig.

**p-Tolylhydrazon des Glyoxylsäure-amids**  $C_9H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von Mesoxalsäure-äthylester-nitril-p-tolylhydrazon (S. 526) mit wäbr. Kalilauge (WEISSBACH, *J. pr.* [2] 67, 410). — Schwach gelbliche Blättchen. F: 168°.

**p-Tolylhydrazono-chloressigsäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. S. 518.

**p-Tolylhydrazono-bromessigsäure-alkylester**  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CBBr \cdot CO_2 \cdot R$  s. S. 518.

**p-Tolylhydrazono-nitroacetaldoxim (p-Toluolazomethazonsäure)**  $C_9H_{10}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der Methazonsäure (Bd. I, S. 627) und p-Toluoldiazoniumnitratlösung (Syst. No. 2193a) (KIMICH, *B.* 10, 143). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

**Brenztraubensäure-p-tolylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsaurem p-Tolylhydrazin und Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) (RASCHEN, *A.* 239, 224). Durch Verseifung des Brenztraubensäureäthylester-p-tolylhydrazons (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 215). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Gelbe Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 158—160° (R.), 162° (J., KL.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig (R.).

**Brenztraubensäureäthylester - p-tolylhydrazon**  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 1 Tl. Brenztraubensäure-p-tolylhydrazon (s. o.) mit 9 Tln. Äthylalkohol und 2—3 Tln. konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler (RASCHEN, *A.* 239, 224). Aus der Natriumverbindung des Methylacetessigesters (Bd. III,

S. 679) und p-Toluoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193a) in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (JAPP, KLINGEMANN, *A.* **247**, 215). Bei der Einw. von p-Toluoldiazoniumchloridlösung auf Methylmalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 629) in Gegenwart von Natriumacetat (FAVREL, *C. r.* **132**, 1337). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol), gelbliche Blättchen (aus Petroläther). F: 106—107° (R.; F.), 106° (J., KL.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 220° 5-Methyl-indol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 3254) (R.).

**Brenztraubensäurenitril - p - tolylhydrazon, Acetylcyanid - p - tolylhydrazon**  $C_{10}H_{11}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Bei der Einw. von p-Toluoldiazoniumchlorid auf Methylmalonsäure-alkylester-nitril in schwach alkal. Lösung (FAVREL, *C. r.* **132**, 984; *Bl.* [3] **27**, 196). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 166—167°.

**Brenztraubensäure - [methyl - p - tolylhydrazon]**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen einer schwach salzsauren Lösung von  $\alpha$ -Methyl-p-tolylhydrazin mit Brenztraubensäure (HEGEL, *A.* **232**, 215). — Gelbe Krystalle (aus Äther). Schmilzt bei 83,5° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und in heißem Ligroin. — Zerfällt beim Erwärmen mit 10%iger Salzsäure in Ammoniak und 1.5-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254).

**Brenztraubensäure - [äthyl - p - tolylhydrazon]**  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen einer schwach salzsauren Lösung von  $\alpha$ -Äthyl-p-tolylhydrazin mit Brenztraubensäure (HEGEL, *A.* **232**, 217). — Nadeln (aus Ligroin oder Äther). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, in heißem Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

**Propionylameisensäurenitril-p-tolylhydrazon, Propionylcyanid-p-tolylhydrazon**  $C_{11}H_{13}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot CN$ . *B.* Man fügt zu einer Lösung von p-Toluoldiazoniumchlorid  $\alpha$ -Cyan-buttersäure-äthylester (Bd. II, S. 645) und dann Natronlauge bis zur alkal. Reaktion hinzu (FAVREL, *C. r.* **132**, 985; *Bl.* [3] **27**, 199). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 143—144°.

**Acetessigsäureäthylester-p-tolylhydrazon**  $C_{13}H_{17}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Vermischen von 1 Mol.-Gew. Acetessigester (Bd. III, S. 632) mit 1 Mol.-Gew. p-Tolylhydrazin (KNORR, *B.* **17**, 550). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 91—93°. — Zerfällt bei 130—140° in 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) und Alkohol.

**p-Tolylhydrazon des Succinaldehydsäure-p-tolylhydrazids, p-Tolylhydrazon des  $\beta$ -Formyl-propionsäure-p-tolylhydrazids**  $C_{18}H_{22}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Itadibrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 643) in wäßr. Lösung mit p-Tolylhydrazin beim Erwärmen auf dem Wasserbade (FICHTER, GUGGENHEIM, *J. pr.* [2] **76**, 551). — Blättchen (aus Alkohol). F: 217°. — Gibt bei der Oxydation mittels Luft in alkoh. Lösung die Verbindung  $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)]_2$  (Syst. No. 2244).

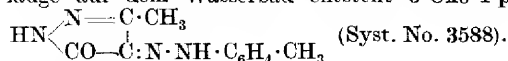
**2.4 - Dinitro - phenylglyoxylsäure - methylester - p - tolylhydrazon ( $\alpha$ -p-Toluolazo - 2.4 - dinitro - phenylessigsäure - methylester)**  $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(NO_2)_3] \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäure-methylester (Bd. IX, S. 459) und p-Toluoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193a) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (HAUSSKNECHT, *B.* **22**, 325; vgl. A. MEYER, *B.* **21**, 1307). — Hellrote Nadelchen. F: 168°; schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in wäßr. Alkalien (H.).

**$\alpha$ - $\beta$ -Bis - p - tolylhydrazono - propionsäure, Mesoxalaldehydsäure - bis - p - tolylhydrazon, Glyoxalcarbonsäure-bis-p-tolylhydrazon**  $C_{17}H_{18}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dibrombrenztraubensäure (Bd. III, S. 624) und 2 Mol.-Gew. p-Tolylhydrazin in wäßr. Lösung (NASTVOGEL, *A.* **248**, 88). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 186—188°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol in der Wärme.

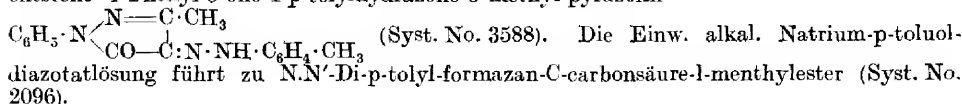
**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -p-tolylhydrazono-buttersäure (p-Toluolazo-acetessigsäure)**  $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigester (Bd. III, S. 632) in 1 Mol.-Gew. Kalilauge mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumnitrat, gibt überschüssige verdünnte Kalilauge hinzu und erwärmt gelinde (ZÜBLIN, *B.* **11**, 1419; vgl. V. MEYER, *B.* **10**, 2075). Man schüttelt den Äthylester (S. 525) längere Zeit mit verdünnter wäßriger Kalilauge (Z., *B.* **11**, 1418, 1420). Wird neben 1-p-Tolyl-5-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3647) erhalten, wenn man auf  $\alpha$ -Phenacyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 820) in alkoholisch-alkalischer Lösung p-Toluoldiazoniumchlorid unter Kühlung einwirken läßt und das erhaltene Estergemisch in heißem Alkohol mit konz. Natronlauge verseift; beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -p-tolylhydrazono-buttersäure aus, das mit Salzsäure die freie Säure liefert (BISCHLER, *B.* **26**, 1881). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 188° (v. RICHTER, MÜNZER, *B.* **17**, 1929), bei 188—190° unter Zersetzung (Z.). Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Acetonyliden-p-tolylhydrazin (S. 513) (v. R., MÜ.).

**Äthylester**  $C_{13}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung von Natrium-Acetessigester (Bd. III, S. 651) mit wäbr. p-Toluoldiazoniumchloridlösung (v. RICHTER, MÜNZER, *B.* 17, 1929; vgl. dazu ZÜBLIN, *B.* 11, 1419). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 69–70° (v. R., M.). — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Acetonyliden-p-tolylhydrazin (S. 513) (v. R., M.).

**$\alpha$ -p-Tolylhydrazono- $\beta$ -benzoylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{20}H_{22}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -p-tolylhydrazono-buttersäure-äthylester (s. o.) und Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) in Eisessig (BÜLOW, SCHAUB, *B.* 41, 2361). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. — Beim Erhitzen mit Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht 5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-3-methyl-pyrazolin



**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -p-tolylhydrazono-buttersäure-l-menthylester (p-Toluolazo-acetessigsäure-l-menthylester)**  $C_{21}H_{30}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_{10}H_{19}) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetessigsäure-l-menthylester (Bd. VI, S. 40) und p-Toluoldiazoniumsulfat bei Gegenwart von Natriumacetat in wäbrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (LAPWORTH, *Soc.* 83, 1121; *Chem. N.* 87, 270). — Platten oder Prismen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 86–87°. Zeigt Mutarotation.  $[\alpha]_D$  steigt in Benzol-Lösung (0,4071 g in 25 ccm) von –11,86° innerhalb 7 Tagen bis auf den konstanten Wert –61,56°, die Drehungsänderung wird durch primäre oder tertiäre Basen oder auch durch Salicylsäure und Chlorwasserstoff beschleunigt. — Bromierung in Eisessiglösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat ergibt p-Tolylhydrazono-bromessigsäure-l-menthylester (S. 518). Mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-p-tolylhydrazono-3-methyl-pyrazolin



**$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -p-tolylhydrazono-buttersäure-methylester**  $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus (nicht näher beschriebenem)  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure-methylester und p-Toluoldiazoniumchloridlösung in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (FAVREL, *C. r.* 145, 195). — F: 139–140°.

**$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -p-tolylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{13}H_{15}O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 663) und p-Toluoldiazoniumchloridlösung in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (F., *C. r.* 145, 195). — Orangegelbes Krystallpulver. F: 96–97°. Löslich in Alkohol.

**$\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -p-tolylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{13}H_{15}O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Brom-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 664) und p-Toluoldiazoniumchloridlösung in Gegenwart von Natriumacetat (F., *Bl.* [4] 1, 1240). — F: 82–83°.

**$\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -p-tolylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{13}H_{14}O_3N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CHBr_2$ . *B.* Man bromiert Acetessigester bei –15° bis –20° und behandelt das Reaktionsprodukt mit p-Toluoldiazoniumchloridlösung in Gegenwart von Natriumacetat (F., *Bl.* [4] 1, 1241). — F: 102–103°.

**Chinon-carbonsäure-mono-p-tolylhydrazon**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu die Artikel Oxy-methyl-azobenzol-carbonsäure  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2H) : OH$ , Syst. No. 2143.

**Toluchinon-carbonsäure-mono-p-tolylhydrazon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 4-Oxy-5,4'-dimethyl-azobenzol-carbonsäure-(3) und 4-Oxy-2,4'-dimethyl-azobenzol-carbonsäure-(5)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H) : OH$ , Syst. No. 2143.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -p-tolylhydrazono- $\beta$ -phenylpropionsäure (p-Toluolazo-benzoylessigsäure)**  $C_{16}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man versetzt unter guter Kühlung eine Lösung des Benzoylessigesters (Bd. X, S. 674) in der äquivalenten Menge Kalilauge mit einer p-Toluoldiazoniumchloridlösung (Syst. No. 2193a) und verseift den hierbei entstandenen Ester durch vorsichtiges kurzes Erwärmen mit verd. Kalilauge (STIERLIN, *B.* 21, 1223). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 169–170°. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge Phenacal-p-tolylhydrazin (S. 514).

**Mesoxalsäure-dimethylester-p-tolylhydrazon (p-Toluolazomalonsäure-dimethylester)**  $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchloridlösung und Malonsäuredimethylester (Bd. II, S. 572) in verdünnt-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4178). — Gelbe Nadeln

(aus Alkohol). F: 89—90° (B., G.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Äther, schwer in verd. Ätzalkalilauge (B., G.). — Gibt in Alkohol mit Hydrazinhydratlösung in der Kälte das p-Tolyldiazon des Mesoxalsäure-methylesterhydrazids (s. u.), bei 4-stdg. Kochen der alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat das p-Tolyldiazon des Mesoxalsäure-dihydrazids (S. 527) und bei 12-stdg. Kochen 3,5-Dioxo-4-p-tolyldiazono-pyrazolidin

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3614) (BÜLOW, WEIDLICH, B. 40, 4326).

**Mesoxalsäure-monoäthylester-p-tolyldiazon**  $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man oxydiert 4-Oxy-isoxazol-dicarbonensäure-(3,5)-diäthylester (Syst. No. 4329) mit starker Salpetersäure und versetzt nach Neutralisierung mit Soda zunächst zur Zerstörung der salpetrigen Säure mit Harnstoff, dann mit Natriumacetat und p-Tolyldiazon in verd. Essigsäure (RÜNGE, Dissertation [München 1894], S. 32; vgl. v. PECHMANN, B. 24, 866). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139,5° (R.; v. P., B. 27, 1688).

**p-Tolyldiazon des Mesoxalsäure-diamids**  $C_{10}H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus Mesoxalsäure-dimethylester-p-tolyldiazon (S. 525) und 20%igem Ammoniak (BÜLOW, GANGHOFER, B. 37, 4178). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 173—174°. Löslich in Alkohol und Äther.

**p-Tolyldiazon des Mesoxalsäure-bis-methylamids**  $C_{12}H_{16}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Mesoxalsäure-dimethylester-p-tolyldiazon (S. 525) in wäbr. Lösung mit 33%iger Methylaminlösung (BÜLOW, GANGHOFER, B. 37, 4179). — Gelbe Nadeln. F: 91°.

**Mesoxalsäure-methylester-nitril-p-tolyldiazon (p-Toluolazo-cyanessigsäure-methylester)**  $C_{11}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus p-Toluoldiazoniumchloridlösung und der Natriumverbindung des Cyanessigsäuremethylesters (Bd. II, S. 584) in alkoh. Lösung (HALLER, C. r. 106, 1172). — Hellgelbe Nadeln. F: 133,5° (korr.).

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-p-tolyldiazon (p-Toluolazo-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{12}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomere aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, B. 38, 2268).

Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. B. Man versetzt eine alkoh. Lösung von Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) mit Natriumacetat und p-Toluoldiazoniumchloridlösung; man führt das Reaktionsprodukt durch Behandeln mit alkoh. Kali in ein Kaliumsalz über und zerlegt dieses in wäbr. Lösung durch kalte verdünnte Mineralsäure oder Essigsäure (KRÜCKENBERG, J. pr. [2] 49, 346). — F: 116—118°. 100 Tle. der Lösung in Alkohol enthalten bei 18° 2,7, 100 Tle. der Lösung in Benzol bei 20° 9,7 Tle. Ester. Geht beim Erhitzen auf 120—130° in die  $\beta$ -Form über.

Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. B. Man versetzt eine alkoh. Lösung von Cyanessigsäure-äthylester mit Natriumacetat und p-Toluoldiazoniumchloridlösung; man führt das Reaktionsprodukt durch Behandeln mit alkoh. Kali in ein Kaliumsalz über und zerlegt dieses in wäbr. Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd (K., J. pr. [2] 49, 346). — F: 75°. 100 Tle. der Lösung in Alkohol enthalten bei 18° 2,4 Tle., 100 Tle. der Lösung in Benzol bei 20° 53,6 Tle. Substanz.

Salze (K., J. pr. [2] 49, 346). Kaliumsalz. Nadeln. —  $AgC_{12}H_{12}O_2N_3$ .

**Mesoxalsäure-l-menthylester-nitril-p-tolyldiazon (p-Toluolazo-cyanessigsäure-l-menthylester)**  $C_{20}H_{27}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Aus Cyanessigsäure-l-menthylester (Bd. VI, S. 35) und p-Toluoldiazoniumsulfat in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BOWACK, LAPWORTH, Soc. 85, 44). — Gelbe Platten (aus Alkohol). Schmilzt bei 93—95°. Leicht löslich in Äther, Benzol, weniger in Alkohol und Petroläther  $[\alpha]_D^{20} = -53,7^\circ$  (0,7543 g in 50 ccm Benzol).

**p-Tolyldiazon des Mesoxalsäure-methylester-hydrazids**  $C_{11}H_{11}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus Mesoxalsäure-dimethylester-p-tolyldiazon (S. 525) in Alkohol durch 50%ige Hydrazinhydratlösung (BÜLOW, WEIDLICH, B. 40, 4327). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, sehr wenig in Äther, Ligroin und kaltem Wasser.

**p-Tolyldiazon des Mesoxalsäure-methylester-isopropylidenhydrazids**  $C_{14}H_{15}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung des p-Tolyldiazons des Mesoxalsäure-methylester-hydrazids (s. o.) mit Aceton (B., W., B. 40, 4329). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer löslich oder fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

**p-Tolyldiazon des Mesoxalsäure-methylester-benzalhydrazids**  $C_{18}H_{19}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem p-Tolyldiazon des Mesoxalsäure-methylester-hydrazids (s. o.) und Benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (B., W., B. 40, 4328). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, sehr wenig bzw. kaum löslich in Äther, Ligroin, Wasser.

**p-Tolyldhydrazon des Mesoxalsäure-methylester-[β-acetyl-hydrazids]**  $C_{13}H_{16}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem p-Tolyldhydrazon des Mesoxalsäure-methylester-hydrazids (S. 526) und Acetanhydrid (*B.*, *W.*, *B.* 40, 4328). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 186°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer bezw. kaum löslich in Äther, Ligroin und Wasser.

**p-Tolyldhydrazon des Mesoxalsäure-dihydrazids**  $C_{10}H_{14}O_2N_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$ . *B.* Bei 4-stdg. Kochen von Mesoxalsäure-dimethylester-p-tolyldhydrazon (S. 525) mit 50 $\frac{6}{10}$ iger Hydrazinhydratlösung (*B.*, *W.*, *B.* 40, 4330). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. Löslich in verd. Laugen.

**p-Tolyldhydrazon des Mesoxalsäure-bis-[β-acetyl-hydrazids]**  $C_{14}H_{18}O_4N_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus dem p-Tolyldhydrazon des Mesoxalsäure-dihydrazids (s. o.) und Acetanhydrid (*B.*, *W.*, *B.* 40, 4330). — Gelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). *F*: 247°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Wasser.

**Mesoxalsäure-mononitril-[acetyl-p-tolyldhydrazon]**  $C_{12}H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CO \cdot CH_3 \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Bei der Verseifung der beiden stereoisomeren Formen des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[acetyl-p-tolyldhydrazons] (s. u.) (WEISSBACH, *J. pr.* [2] 67, 407). — Gelbe Nadelchen (aus Aceton). *F*: 225°.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[acetyl-p-tolyldhydrazon]**  $C_{14}H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von Mesoxalsäure-äthylester-nitril-p-tolyldhydrazon (S. 526) mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 90—100° (*W.*, *J. pr.* [2] 67, 407). — Durch Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Aceton lassen sich zwei Formen des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[acetyl-p-tolyldhydrazons] erhalten: Nadeln vom Schmelzpunkt 216° und Blättchen vom Schmelzpunkt 218—219° (*W.*; vgl. HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

**Mesoxalsäure-amid-nitril-[acetyl-p-tolyldhydrazon]**  $C_{12}H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[acetyl-p-tolyldhydrazon] (s. u.) durch Einw. von alkoh. Ammoniak (*W.*, *J. pr.* [2] 67, 408). — Schmilzt oberhalb 250°.

**3-Methyl-6-isopropyl-o-chinon-sulfonsäure-(4)-[p-tolyldhydrazon]-(2)**  $C_{17}H_{21}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CH_3)[CH(CH_3)_2](SO_3H) : O$ . Vgl. hierzu 6-Oxy-2·4'-dimethyl-5-isopropyl-azobenzol-sulfonsäure-(3)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4(CH_3)[CH(CH_3)_2](SO_3H) \cdot OH$ , Syst. No. 2158.

**Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(6)-[p-tolyldhydrazon]-(1)**  $C_{17}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_7(SO_3H) : O$ . Vgl. hierzu 1-p-Toluolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7(SO_3H) \cdot OH$ , Syst. No. 2160.

**Naphthochinon-(1,2)-disulfonsäure-mono-p-tolyldhydrazon**  $C_{17}H_{14}O_7N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_4(SO_3H)_2 : O$ . Vgl. hierzu 1-p-Toluolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3,6) und 1-p-Toluolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6,8)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2 \cdot OH$ , Syst. No. 2160.

**4-Dimethylamino-o-chinon-[p-tolyldhydrazon]-(1)**  $C_{15}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3[N(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu 2'-Oxy-4'-dimethylamino-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2185.

**Chlor-amino-chinon-imid-p-tolyldhydrazon**  $C_{13}H_{13}N_4Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2Cl(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 5'-Chlor-2'·4'-diamino-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2Cl(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**Amino-methyl-chinon-imid-p-tolyldhydrazon**  $C_{14}H_{16}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 4,6-Diamino-3,4'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**6-Amino-3,5-dimethyl-o-chinon-imid-(2)-[p-tolyldhydrazon]-(1)**  $C_{15}H_{15}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3)_2(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 2,6-Diamino-3,5,4'-trimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)_3(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**p-Toluolsulfonsäure-p-tolyldhydrazid, β-p-Toluolsulfonyl-p-tolyldhydrazin**  $C_{14}H_{16}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man löst p-Toluidin in Alkohol, der mit SO<sub>2</sub> gesättigt ist, und leitet salpetrige Säure ein oder gibt eine konzentrierte wäßrige Lösung von Kaliumnitrit hinzu (LMPRICHT, *B.* 20, 1241). — Nadeln. *F*: 140°. — Gibt beim Erwärmen mit Barytwasser das Bariumsalz der p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 9).

**Thionyl-p-tolyldhydrazin**  $C_7H_8ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Man löst p-Tolyldhydrazin in Eisessig, fügt Alkohol hinzu und schüttelt mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578)



(MICHAELIS, RUHL, A. 270, 115, 118). Aus p-Tolyldiazotin in Äther durch Thionylchlorid (M., R., A. 270, 114, 118). Beim Einleiten von  $SO_2$  in eine auf  $75^\circ$  erhitzte Lösung von p-Tolyldiazotin in Benzol (M., R., B. 23, 476; A. 270, 118). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F:  $112^\circ$  (M., R., B. 23, 476; A. 270, 118). Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig (M., R., B. 23, 477). — Wird durch Alkalien leicht in Alkalisulfit und p-Tolyldiazotin zerlegt (M., R., B. 23, 477).

**N-Nitroso-N-p-tolyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso-p-tolyldiazotin**  $C_7H_9ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem p-Tolyldiazotin und Natriumnitrit in wäbr. Lösung bei  $0^\circ$  (VOSWINCKEL, B. 32, 2491). — Nadelchen (aus Benzol + Ligroin). F:  $74^\circ$  (V.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin (V.). — Liefert bei der Einw. von Aldehydammoniak p-Toluolazoacetaldoxim  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Syst. No. 2096) (V., B. 32, 2492; 35, 3271; vgl. BAMBERGER, B. 35, 758).

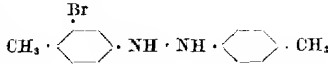
**N-Nitroso-N'-formyl-N-p-tolyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -formyl-p-tolyldiazotin**  $C_8H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CHO$ . B. Aus  $\beta$ -Formyl-p-tolyldiazotin (S. 516), gelöst in 2n-Natronlauge, durch die theoretische Menge Natriumnitrit und überschüssige 2n-Schwefelsäure unter Eiskühlung (GROVETI, G. 39 II, 655). — Fast weiße Blättchen. F:  $85$ – $86^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung; löslich in Alkalien. — Liefert, mit Wasser erhitzt,  $\beta$ -Formyl-p-tolyldiazotin.

**N-Nitroso-N'-p-tolyl-N-p-tolyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -p-tolyl-p-tolyldiazotin**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -p-Tolyl-p-tolyldiazotin (S. 517) in absolut-alkoholischer Lösung durch konz. Salzsäure und konzentrierte, wäßrige Natriumnitritlösung (G., G. 39 II, 657). — Gelbliche Blättchen. F:  $110^\circ$  (Zers.). Löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Liefert mit siedendem Wasser  $\beta$ -p-Tolyl-p-tolyldiazotin.

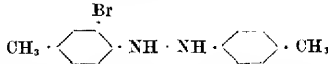
**Anissäure- $\beta$ -nitroso-p-tolyl-hydrazid,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anisoyl-p-tolyldiazotin**  $C_{15}H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Anisoyl-p-tolyldiazotin (S. 523) in wenig Eisessig bei  $0^\circ$  mit der theoretischen Menge Amylnitrit (G., G. 39 II, 658). — Gelbliche Blättchen. F:  $107$ – $109^\circ$  (Zers.). Löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Liefert, mit Wasser erhitzt,  $\beta$ -Anisoyl-p-tolyldiazotin.

**Phosphorsäure-tris-p-tolyldiazid**  $C_{21}H_{27}ON_6P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH)_3PO$ . B. Aus 6 Mol.-Gew. p-Tolyldiazotin und 1 Mol.-Gew. Phosphoroxchlorid in wasserfreiem Äther unter guter Kühlung (MICHAELIS, OSTER, A. 270, 136). — Nadeln. F:  $189^\circ$ .

#### Substitutionsprodukte des p-Tolyldiazotins.

**N-p-Tolyl-N'-[3-brom-4-methyl-phenyl]-hydrazin, 3-Brom-4,4'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{15}N_2Br$ , . s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 3-Brom-4,4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2096) mit alkoh. Schwefelammonium (JANOVSKY, REIMANN, B. 21, 1218). — F:  $113^\circ$ .

**3-Brom-4-hydrazino-toluol, 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin**  $C_7H_9N_2Br$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus p-Tolyldiazotin, gelöst in rauchender Salzsäure (D: 1,19), und Brom bei  $0^\circ$  (L. MICHAELIS, B. 26, 2194; vgl. CHATTAWAY, HODGSON, Soc. 109 [1916], 583). Aus 2-Brom-4-methyl-anilin (Bd. XII, S. 991) durch Diazotieren und darauffolgende Behandlung der Diazoniumsalz-lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure unterhalb  $0^\circ$  (HEWITT, POPE, Soc. 73, 175). — Nadeln (aus Ligroin). F:  $91^\circ$  (H., P.),  $94,5$ – $95^\circ$  (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (M.). —  $C_7H_9N_2Br + HCl$ . Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt bei  $190^\circ$  (H., P.). —  $2 C_7H_9N_2Br + H_2SO_4$ . Nadeln. F:  $201^\circ$ ; schwer löslich in kaltem Wasser (H., P.). —  $C_7H_9N_2Br + HNO_3$ . Schmilzt nicht unzersetzt bei  $154^\circ$  (H., P.). — Oxalat  $2 C_7H_9N_2Br + C_2H_2O_4$ . Prismen. F: ca.  $150^\circ$  (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser (H., P.).

**N-p-Tolyl-N'-[2-brom-4-methyl-phenyl]-hydrazin, 2-Brom-4,4'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{15}N_2Br$ , . s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Brom-4,4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2096) (JANOVSKY, REIMANN, B. 21, 1215). — Perlmutterglänzende Blättchen. F:  $110^\circ$ .

**Benzal-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und Benzaldehyd (HEWITT, POPE, Soc. 73, 178). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $84^\circ$ . Löslich in Äther, Chloroform, Essigester, Eisessig, unlöslich in Petroläther.

**p-Chinon-mono-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{11}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 2-Brom-4'-oxy-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**Naphthochinon - (1.4) - mono - [2 - brom - 4 - methyl-phenylhydrazon]**  $C_{17}H_{13}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [3-Brom-toluol]-<4 azo 4>-naphthol-(1) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2119.

**Salicylal-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und Salicylaldehyd in Alkohol (HEWITT, POPE, *Soc.* 73, 178). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 109°. Löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

**N'-Acetyl-N-[2-brom-4-methyl-phenyl]-hydrazin**  $C_9H_{11}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin mit überschüssigem Eisessig (H., P., *Soc.* 73, 176). — Prismen (aus verd. Essigsäure). *F*: 124°. Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

**1-[2-Brom-4-methyl-phenyl]-semicarbazid**  $C_8H_{10}ON_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von salzsaurem 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und Kaliumcyanat in Wasser (H., P., *Soc.* 73, 177). — Krystalle (aus viel siedendem Wasser). *F*: 163°. Unlöslich in kaltem Wasser, in Petroläther und Benzol, leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig.

**4-Allyl-1-[2-brom-4-methyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{11}H_{14}N_3BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Beim Vermischen äther. Lösungen von Allylsenöl und 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin (H., P., *Soc.* 73, 177). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 136,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

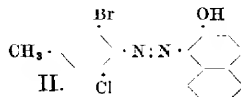
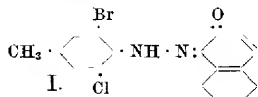
**4-Phenyl-1-[2-brom-4-methyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{14}N_3BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Vermischen äther. Lösungen von Phenylsenöl und 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin (H., P., *Soc.* 73, 177). — Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Chloroform, Benzol; leicht löslich in warmer, verdünnter Natronlauge.

**Brenztraubensäure-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsaurem 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und Brenztraubensäure in wäbr. Lösung (H., P., *Soc.* 73, 179). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 175°. Löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Eisessig, unlöslich in Benzol und Petroläther. —  $NH_4C_{10}H_{10}O_2N_2Br$ . Wenig löslich in kaltem Wasser. —  $KC_{10}H_{10}O_2N_2Br + 3H_2O$ . —  $Pb(C_{10}H_{10}O_2N_2Br)_2$ . Hellgelber Niederschlag.

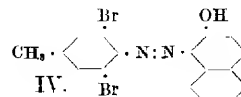
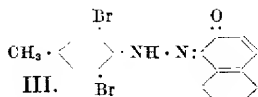
**Brenztraubensäureäthylester-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{15}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen der entsprechenden freien Säure mit Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (H., P., *Soc.* 73, 179). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht gegen 75° und schmilzt bei 84—85°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**p-Chinon-carbonsäure-(2)-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{14}H_{11}O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 2'-Brom-4-oxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)  $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**Naphthochinon - (1.2) - [6 - chlor - 2 - brom - 4 - methyl - phenylhydrazon] - (1)**  $C_{17}H_{12}ON_2ClBr$ , Formel I. Vgl. hierzu [5-Chlor-3-brom-toluol]-<4 azo 1>-naphthol-(2) (Formel II), Syst. No. 2120.



**Naphthochinon - (1.2) - [2.6 - dibrom - 4 - methyl - phenylhydrazon] - (1)**  $C_{17}H_{12}ON_2Br_2$ , Formel III. Vgl. hierzu [3.5-Dibrom-toluol]-<4 azo 1>-naphthol-(2) (Formel IV), Syst. No. 2120.



Oxy-chinon-mono-[2.6-dibrom-4-methyl-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_3(OH) \cdot O$ . Vgl. hierzu 2.6-Dibrom-2'.4'-dioxy-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

Oxy-methyl-chinon-mono-[2.6-dibrom-4-methyl-phenylhydrazon]  $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot O$ . Vgl. hierzu 2'.6'-Dibrom-4.6-dioxy-2.4'-dimethyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

p-Chinon-mono-[3-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{11}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 3-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

p-Chinon-carbonsäure-(2)-[3-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]-(4)  $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot O$ . Vgl. hierzu 3'-Nitro-4-oxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)  $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N \cdot N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

3-Nitro-4-hydrazino-toluol, 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin  $C_7H_9O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus diazotiertem 2-Nitro-4-methyl-anilin (Bd. XII, S. 1000) durch Zinnchlorür und Salzsäure (POPE, HIRD, Soc. 79, 1142; vgl. ZINCKE, SCHWARZ, A. 307, 41 Anm.). — Dunkelrote Nadeln (aus Äther). F: 110° (P., H.), 110—111° (Z., SCH.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroläther (P., H.). —  $C_7H_9O_2N_3 + HCl$  (P., H.; Z., SCH.). Orangerote Nadeln oder Platten (aus Wasser). F: 190—191° (Zers.) (P., H.).

Benzal-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus salzsaurem 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin und Benzaldehyd (POPE, HIRD, Soc. 79, 1143). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 166°. Schwer löslich in Petroläther und Aceton.

Acetonyliden-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin,  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]  $C_{10}H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. analog der des Acetonyliden-2-nitro-phenylhydrazins (S. 455) (BAMBERGER, B. 17, 2421). — Orangerote Prismen. F: 134—134,5°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

p-Chinon-mono-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O$ . Vgl. hierzu 2-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol  $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

Phenacal-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin,  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]- $\alpha$ -phenyl-äthan, Phenylglyoxal- $\omega$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]  $C_{15}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von diazotiertem 2-Nitro-4-methyl-anilin mit der Lösung des Benzoylessigsäureesters in der äquivalenten Menge Natronlauge (BAMBERGER, CALMAN, B. 18, 2563, 2566). — Citronengelbe Nadeln. F: 168°(?).

$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]- $\alpha$ -phenyl-äthan, Phenylglyoxalms-oxim- $\omega$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon],  $\alpha$ -Isonitroso-phenylacetaldehyd-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]  $C_{15}H_{14}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C(=N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus Phenylglyoxal- $\omega$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon] und Hydroxylamin (B., C., B. 18, 2566). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

Salicylal-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylaldehyd und salzsaurem 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin beim Schütteln mit überschüssiger Natriumacetatlösung (POPE, HIRD, Soc. 79, 1143). — Nadeln (aus Benzol). F: 226°. Schwer löslich in Äther, Chloroform und Petroläther.

N'-Acetyl-N-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-hydrazin  $C_9H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin und Eisessig beim Erhitzen (POPE, HIRD, Soc. 79, 1144). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 161°.

[ $\alpha$ -Nitro-benzal]-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]“ ([2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-phenylnitromethan)  $C_{14}H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N \cdot C(NO_2) \cdot C_6H_5$ . B. In geringer Menge aus der aus p-Tolyldiazoniumacetat und dem Kaliumsalz der Isoform des Phenylidinitromethans (Bd. V, S. 344) erhältlichen isomeren Verbindung  $C_{14}H_{12}O_4N_4$  (s. bei p-Diazotoluol, Syst. No. 2193a) bei Einw. von kaltem absolutem Alkohol (PONZIO, CHARRIER, G. 39 I, 631). Aus dem Natriumsalz des Phenylisonitromethans (Bd. V, S. 326) und diazotiertem 2-Nitro-4-methyl-anilin in Gegenwart von Natriumacetat (P., G. 39 II, 543). — Orangerote Blättchen (aus Chloroform). F: 153—154° (Zers.) (P.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht

in warmem, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in Petroläther (P., CH.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Benzoesäure, Ammoniak und 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 148) (P.).

**1-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-semicarbazid**  $C_8H_{10}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (POPE, HIRD, *Soc.* 79, 1143). — Gelbe Nadeln (aus viel Wasser). F: 201° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung gibt mit alkoh. Kalilauge in der Kälte eine tiefviolette Färbung und scheidet beim Stehen eine krystallinische Verbindung ab.

**4-Allyl-1-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{11}H_{14}O_2N_4S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin und Allylsenöl in Äther (P., H., *Soc.* 79, 1144). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168° bis 170°.

**4-Phenyl-1-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{14}O_2N_4S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin und Phenylsenöl in Äther. Lösung (P., H., *Soc.* 79, 1143). — Goldgelbe Nadeln (aus Äther). F: 188°.

**Brenztraubensäure-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsaurem 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin und Brenztraubensäure in wäßr. Lösung (P., H., *Soc.* 79, 1142). — Chromgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 203° (Zers.). Löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther.

**Brenztraubensäureäthylester-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ . *B.* Aus Brenztraubensäure-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon] und Alkohol in Gegenwart konz. Schwefelsäure (P., H., *Soc.* 79, 1142). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

**Phenylglyoxylsäurenitril-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]**, Benzoylcyanid-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon] ([2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-benzylcyanid)  $C_{15}H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Durch spontane Umlagerung des Reaktionsproduktes aus dem Natriumsalz der Isoform des Phenylnitroacetonnitrils (Bd. IX, S. 457) und p-Tolyldiazoniumacetat (PONZO, GIOVETTI, *G.* 39 II, 553). — Orangerote Nadeln (aus Aceton). F: 160°. Leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform, schwer in warmem Alkohol, sehr wenig in Äther. — Gibt, mit Zinn und Salzsäure reduziert, Benzoesäure, Cyanwasserstoff und 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 148).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäure ([2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-acetessigsäure)**  $C_{11}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Der Äthylester entsteht durch Kuppelung von Acetessigester mit diazotiertem 2-Nitro-4-methyl-anilin; man verseift den Ester durch Erwärmen mit alkoh. Kali (BAMBERGER, *B.* 17, 2421). — Gelbe Nadeln. F: 176°. Leicht löslich in heißem Alkohol, leichter in Eisessig. —  $Ba(C_{11}H_{10}O_5N_3)_2$ .

**p-Chinon-carbonsäure-(2)-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{11}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 2'-Nitro-4-oxo-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)  $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure ([2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-benzoylessigsäure)**  $C_{16}H_{13}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Der Äthylester entsteht durch Kuppelung von Benzoylessigsäure-äthylester mit diazotiertem 2-Nitro-4-methyl-anilin; man verseift den Ester durch kurzes Erwärmen mit alkoh. Kali (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2566). — Die freie Säure bildet goldgelbe Nadeln. F: 194°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

**4-Hydrazino-1-methyl-benzol,  $\omega$ -Hydrazino-toluol, Benzylhydrazin**  $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge 4%igen Natriumamalgams auf Benzalhydrazin (Bd. VII, S. 225) in absolutem Alkohol (CURTIUS, *B.* 33, 2460). Das salzsaure Salz  $C_7H_{10}N_2 + HCl$  (S. 532) wird erhalten, wenn man Benzalbenzylhydrazin (S. 534) mit verd. Salzsäure übergießt und einen Dampfstrom bis zur Entfernung des Benzaldehyds durch die Flüssigkeit leitet (CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 94; WOHL, OESTERLIN, *B.* 33, 2739). Zur Abscheidung der Base destilliert man das getrocknete salzsaure Salz mit der 1½ fachen Menge Kalk aus einem auf ca. 140° erhitzten Ölbad in starkem Vakuum (WOHL, OE.). — Farbloses Öl von eigentümlichem Geruch (C., *J. pr.* [2] 62, 95).  $Kp_{11}$ : 103° (WOHL, OE.),  $Kp_{29}$ : 135° (C., *J. pr.* [2] 62, 95). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (WOHL, OE.). — Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Dibenzyl (Bd. V, S. 598) (WOHL, OE.). Beim Erwärmen von salzsaurem Benzylhydrazin mit Eisenchloridlösung entsteht neben salzsaurem Hydrazin

Dibenzalhydrazin (Bd. VII, S. 225) (WOHL, OE.). Bei der Einw. von Jod auf eine Lösung von salzsaurem Benzylhydrazin in Natriumdicarbonatlösung unter Kühlung bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff Benzyljodid (Bd. V, S. 314) (WOHL, OE.; STOLLÉ, *J. pr.* [2] 66, 335). Beim Erwärmen von salzsaurem Benzylhydrazin mit überschüssiger Natriumnitritlösung auf dem Wasserbade entsteht N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin (S. 543) (WOHL, OE.; CURTIUS, DARAPSKY, *J. pr.* [2] 63, 432; vgl. C., B. 33, 2561). Beim Destillieren von salzsaurem Benzylhydrazin mit verd. Salzsäure tritt sehr langsam Spaltung in Hydrazin und Benzylchlorid ein (C., *J. pr.* [2] 62, 97). Bei kurzem Erwärmen von salzsaurem Benzylhydrazin mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung entsteht 2-Benzyl-semicarbazid (S. 540) (C., *J. pr.* [2] 62, 97). Benzylhydrazin liefert mit Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) in Äther 4-Äthyl-2-benzyl-semicarbazid, neben einer bei 146° schmelzenden Verbindung (BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, B. 37, 2325). Mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) reagiert Benzylhydrazin in äther. Lösung unter Bildung von 4-Phenyl-2-benzyl-semicarbazid (S. 541); daneben entsteht Benzylhydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dianilid (S. 542) (B., O., WA.). Mit Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) liefert Benzylhydrazin in alkoh. Lösung 4-Phenyl-2-benzyl-thiosemicarbazid (S. 541) (C., *J. pr.* [2] 62, 97; vgl. B., O., WA.). —  $C_6H_{10}N_2 + HCl$ . Blätter oder Prismen (aus Alkohol). F: 111° (C., B. 33, 2460; *J. pr.* [2] 62, 95); 110° (WOHL, OE.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (C.). —  $C_6H_{10}N_2 + 2HCl$ . Prismen (aus Alkohol). F: 145° (Zers.).

### Funktionelle Derivate des Benzylhydrazins.

**N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin,  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Einw. von Zinkstaub und Eisessig auf N-Nitroso-N-phenyl-benzyl-amin (Bd. XII, S. 1071) in Alkohol bei 25–30° (ANTRICK, A. 227, 361). Bei 3-stdg. Erhitzen von 2-Mol.-Gew. Phenylhydrazin in 5 Vol. absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid am Rückflußkühler im Wasserbade neben Benzal-phenylbenzylhydrazin (S. 534) (PONZIO, VALENTE, G. 38 I, 520). Aus Phenylhydrazinnatrium und Benzylchlorid in Benzol unter Kühlung (A. MICHAELIS, PHILIPS, A. 252, 286). Beim Kochen von N'-Acetyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazin (S. 539), erhalten aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin und Benzylchlorid, mit alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure (WIDMAN, *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 16; B. 26 Ref., 817). — *Darst.* Man mischt 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid, wobei die Temperatur auf 175° steigt und die Flüssigkeit zu einer festen Masse erstarrt; man läßt das Reaktionsgemisch etwas erkalten und versetzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Wasser; hierbei geht salzsaures Phenylhydrazin in Lösung, während N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin ungelöst bleibt. Man nimmt es mit Äther auf, schüttelt die äther. Lösung mit verd. Salzsäure, trennt die wäbr. Lösung ab, fällt aus ihr durch Zusatz von konz. Salzsäure das salzsaure Salz des N-Phenyl-N-benzyl-hydrazins und zerlegt das Salz durch Kalilauge (MINUNTI, G. 22 II, 219; vgl. RUFF, OLLENDORFF, B. 32, 3235 Anm. 2; OFNER, M. 25, 595; MILRATH, M. 29, 910 Anm. 2). Fast farbloses Öl.  $Kp_{38}$ : 216–218° (OF., M. 25, 600),  $Kp_{10}$ : 207–208° (PO., V.). Erstarrt nicht im Kältegemisch (MIN.; OF., M. 25, 600). — Zersetzt sich bei längerem Stehen teilweise unter Bildung von Benzal-phenylbenzylhydrazin und Phenylhydrazin (OF., M. 25, 593, 596, 598). Bei der Einw. von gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung entsteht das Diphenyl-dibenzyl-tetrazen  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2248) (MIN.); dieses entsteht auch bei der Einw. von Chinon auf schwefelsaures N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in verdünnter wäßriger Lösung (Mc PHERSON, Am. 22, 3277). Beim Erwärmen von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade entsteht N-Phenyl-N,N-dibenzyl-hydrazoniumchlorid (S. 534) (A. MICH., PHIL.). Beim Eindampfen von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin mit Formaldehydlösung entsteht Formaldehyd-phenylbenzylhydrazon (S. 534) (RUFF, OLL.). Aus  $\alpha$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in schwefelsaurer Lösung bildet sich Naphthochinon-(1,4)-mono-phenylbenzylhydrazon (S. 536) (Mc PHER.). N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin kondensiert sich mit Glykose (Bd. I, S. 879) in alkoh. Lösung (AD. HOFMANN, A. 366, 284) oder in Gegenwart von Eisessig (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, R. 15, 225, 226; vgl. RUFF, OLLENDORFF, B. 32, 3236) zu Glykose-phenylbenzylhydrazon (S. 538); ein Osazon liefert Glykose mit (phenylhydrazin-freiem) N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin nicht (OF., M. 25, 620, 1154; B. 37, 2624). Bei der Einw. von phenylhydrazinhaltigem N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin auf Glykose entsteht ein gemischtes Osazon (Glykosen-phenylhydrazon-phenylbenzylhydrazon, S. 538) (OF., B. 37, 2624). Dieselbe Verbindung erhält man aus Glykose-phenylhydrazon (OF., B. 37, 3363) oder aus Phenylglykosazon (OF., M. 25, 1155, 1157; B. 37, 2624) durch Einw. von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin. Fructose tritt mit phenylhydrazin-freiem N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin nicht in Reaktion (VAN E., LO. DE BR.; AD. HOF., A. 366, 301; OF., M. 25, 620, 1154; B. 37, 2624); mit phenylhydrazinhaltigem N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin entsteht dagegen aus Fructose daselbe gemischte Osazon wie aus Glykose (OF., M. 25, 1154, 1157; B. 37, 2624). Auch mit Maltose tritt N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin

nicht in Reaktion (VAN EL., LO. DE BR.; AD. HOF., A. 366, 302). Verbindet sich mit Brenztraubensäure in der Kälte zu (nicht näher beschriebenen) Brenztraubensäure-phenylbenzylhydrazon, das beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in 1-Benzyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254) übergeht (AN.). Bei gelindem Erwärmen von salzsäurem N-Phenyl-N-benzylhydrazin mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung erhält man 1-Phenyl-4-benzyl-semicarbazid (S. 542) (MIL., B. 41, 1866; M. 29, 913; vgl. K. MICHAELIS, B. 41, 1433). Dieses entsteht auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von N-Phenyl-N-benzylhydrazin und Harnstoff auf 170—180° (MIL., B. 41, 1865; M. 29, 910). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. N-Phenyl-N-benzylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 170—180° entsteht 1.5-Diphenyl-1.5-dibenzylcarbohydrazid (S. 542) (MIL., B. 41, 1867; M. 29, 916). Beim Erhitzen von N-Phenyl-N-benzylhydrazin mit Harnstoff auf 270—280° bildet sich 1-Benzyl-indazon (Syst. No. 3567) (MIL., B. 41, 1865; M. 29, 919). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd-anil (Bd. XII, S. 195) auf N-Phenyl-N-benzylhydrazin entstehen Benzal-phenylbenzylhydrazin und Anilin (OF., M. 25, 597; OTT, M. 26, 335); analog reagieren andere Anile aromatischer Aldehyde (OTT). —  $C_{13}H_{14}N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Wasser). F: 166—167° (MIL.), 167° (A. MICHAELIS, PHIL.), 170° (PO., V.). — Salz der Dioxymaleinsäure (Bd. III, S. 540)  $2C_{13}H_{14}N_2 + C_4H_4O_6$ . Weißer Niederschlag. F: 128—130° (FENTON, Soc. 87, 809). Liefert beim Kochen mit Wasser Glyoxal-phenylbenzylsazon (S. 535) (FE.). — Salz der [d-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 315)  $C_{13}H_{14}N_2 + C_{10}H_{16}O_4S$ . Prismen (aus Essigester + Äther); F: 156—157°; sehr wenig löslich in Wasser; Molekularrotation  $M_D^{20}$ : +53 bis 54° (in 2%iger wäßrig-alkoholischer Lösung) (JONES, MILLINGTON, C. 1904 II, 952).

**N-[4-Brom-phenyl]-N-benzyl-hydrazin,  $\alpha$ -Benzyl-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{13}N_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_4Br$ . B. Neben Benzal-[4-brom-phenyl]-benzylhydrazin (S. 535), beim Erhitzen von Benzylchlorid und 4-Brom-phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung am Rückflußkühler (FLASCHNER, M. 26, 1080, 1087). — Nadeln (aus Alkohol). F: 37°. —  $C_{13}H_{13}N_2Br + HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 182° (korr.).

**N-Phenyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzyl-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) in 96%igem Alkohol mit 3%igem Natriumamalgam am Rückflußkühler unter Einleiten von Kohlen-säure (SCHLENK, J. pr. [2] 78, 50). Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-2-benzyl-3.6-dioxo-pyridazinhexahydrid (Syst. No. 3587) mit 20%iger Salzsäure (PONZIO, VALENTE, G. 38 I, 525). — Farblose rhomboederförmige Krystalle. F: 35°; siedet bei ca. 290° unter Zersetzung; sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (SCH.). — Oxydiert sich an der Luft zu Benzaldehyd-phenylhydrazon (SCH.). —  $C_{13}H_{14}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Wasser). F: 193—195° (P., V.), 205° (SCH.), schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (SCH.), unlöslich in Äther (P., V.). — Saures Oxalat  $C_{13}H_{14}N_2 + C_2H_2O_4$ . Niederschlag. F: 190° (SCH.).

**N-p-Tolyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzyl-p-tolylhydrazin**  $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von Benzaldehyd-p-tolylhydrazon (S. 513) mit Natriumamalgam in siedender alkoh. Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd (SCHLENK, J. pr. [2] 78, 56). — Öl.  $Kp_{75}$ : 212°. — Liefert beim Stehen an der Luft Benzaldehyd-p-tolylhydrazon. —  $C_{14}H_{16}N_2 + HCl + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). F: 185° (Zers.).

**N.N-Dibenzyl-hydrazin**  $C_{14}H_{16}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2$ . B. Durch 1-stdg. Kochen von Benzylchlorid mit 50%iger Hydrazinhydratlösung unter Zusatz von Alkohol am Rückflußkühler (BÜSCH, WEISS, B. 33, 2702). Durch Reduktion von Dibenzyl-nitrosamin (Bd. XII, S. 1071) mit Zinkstaub in Alkohol + Essigsäure (CURTIS, FRANZEN, B. 34, 558). — Sech-seitige Säulen (aus Gasolin). F: 65°; leicht löslich (B., W.). — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme (B., W.). Gibt in alkoh. Lösung bei Einw. von Quecksilberoxyd Dibenzyl (Bd. V, S. 598) (B., W.). Bei der Einw. von Quecksilberoxyd in Chloroform bei 0° bildet sich das Tetrabenzyltetrazen  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot N \cdot N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$  (Syst. No. 2248) (C., F.). Durch kurzes Erwärmen der alkoh. Lösung mit Eisessig auf dem Wasserbade wird Benzal-dibenzylhydrazin (S. 535) gebildet (B., W.). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Benzaldehyd auf N.N-Dibenzyl-hydrazin (B., W.; C., F.). —  $C_{14}H_{16}N_2 + 2 HCl$ <sup>1)</sup>. Nadeln (aus Alkohol). F: 200°<sup>1)</sup>; ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in warmem Alkohol (B., W.).

**N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin-hydroxybenzylat, N-Phenyl-N.N-dibenzyl-hydra-zoniumhydroxyd**  $C_{20}H_{22}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(C_6H_5)(OH) \cdot NH_2$ . B. Das Chlorid  $C_{20}H_{21}N_2 \cdot Cl$  (S. 534) entsteht beim Erwärmen von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (S. 532) mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade (MICHAELIS, PHILIPS, A. 252, 291). Das Bromid  $C_{20}H_{21}N_2 \cdot Br$  (s. u.) bildet sich bei der Einw. von Benzylbromid auf Phenylhydrazin in Äther neben Benzal-phenylbenzylhydrazin (S. 534) (PONZIO, VALENTE, G. 38 I, 523). — Die aus dem Chlorid durch

<sup>1)</sup> Nach KENNER, WILSON, Soc. 1927, 1112 hat das Salz die Zusammensetzung  $C_{14}H_{16}N_2 + HCl$  und den Schmelzpunkt 202°.

Silberoxyd in Lösung erhaltene freie Base zerfällt rasch unter Bildung von N-Phenyl-N-benzylhydrazin (M., Ph.). — Chlorid  $C_{20}H_{21}N_2 \cdot Cl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F:  $153^\circ$  bis  $154^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (M., Ph.). — Bromid  $C_{20}H_{21}N_2 \cdot Br$ . Prismen (aus Alkohol); F:  $143^\circ$ ; unlöslich in Äther und Benzol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und in Wasser (Po., V.).

**N,N'-Dibenzylhydrazin**  $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Bei 20-stdg. Kochen von 41,6 g Benzaldazin (Bd. VII, S. 225), gelöst in 800 ccm 96%igem Alkohol, mit 4%igem Natriumamalgam (37 g Natrium und 883 g Quecksilber) (CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 92). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: ca.  $47^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich an der Luft und im Vakuum. Durch Kochen des salzsauren Salzes mit einer Lösung von Benzoylchlorid in Benzol in Gegenwart von calcinierter Soda erhält man N,N'-Dibenzoyl-N,N'-dibenzylhydrazin (S. 540). —  $C_{14}H_{16}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F:  $225^\circ$ .

**N,N'-Diphenyl-N,N'-dibenzylhydrazin, N,N'-Dibenzylhydrazobenzol**  $C_{26}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Die als solches von FRANZEN, ZIMMERMANN, B. 39, 2567 beschriebene Verbindung  $C_{26}H_{24}N_2$  ist nach WIELAND, FRESSEL, A. 392 [1912], 134, 151 ein Gemisch von Benzylanilin und Benzalanilin gewesen.

**Methylen-phenylbenzylhydrazin, Formaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH_2$ . B. Durch Eindampfen von N-Phenyl-N-benzylhydrazin (S. 532) mit Formaldehydlösung (RUFF, OLLENDORFF, B. 32, 3237). Aus den Phenylbenzylhydrazonen der Zuckerarten, z. B. Arabinose-phenylbenzylhydrazon (S. 537), durch Erhitzen mit Formaldehydlösung (R., O.). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $41^\circ$ . Sehr leicht löslich, außer in Wasser.

**Hexahydrobenzaldehyd-phenylbenzylhydrazon** (vgl. Bd. VII, S. 19)  $C_{20}H_{21}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_{11}$ . F:  $60-61^\circ$  (DARZENS, LÉFÉBURE, C. r. 142, 715).

**Benzal-benzylhydrazin, Benzaldehyd-benzylhydrazon**  $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Schütteln einer mit Natriumacetat versetzten wäßr. Lösung von salzsaurem Benzylhydrazin mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 96). Bei 2-stdg. Erwärmen von 41,6 g Benzaldazin (Bd. VII, S. 225), gelöst in 416 ccm 96%igem Alkohol, mit 4%igem Natriumamalgam (11 g Natrium und 265 g Quecksilber) im Wasserbade (CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 90; vgl. C., JAY, *J. pr.* [2] 39, 47; C., QUEDENFELD, B. 28, 2345; *J. pr.* [2] 58, 374; WOHL, OESTERLIN, B. 33, 2738). Durch Einw. von Benzaldazin auf Äthylmagnesiumbromid in äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (FRANZEN, DEBEL, B. 38, 2717). — Weiße Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F:  $65^\circ$  (C., Q.; vgl. C.).  $69-70^\circ$  (W., OE.). Leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (C., Q.; vgl. C.). — Zersetzt sich an der Luft zu einem fast farblosen Öl (C., Q.; vgl. C.; W., OE.), ist dagegen in einer Kohlensäureatmosphäre beständig (C., Q.; vgl. C.). Bei der Destillation bildet sich unter Stickstoffentwicklung Stilben (Bd. V, S. 630) (W., OE.). Wird von konz. Salzsäure in salzsaures Benzal-benzylhydrazin übergeführt; bei der Destillation mit verd. Salzsäure erfolgt Spaltung in Benzaldehyd und Benzylhydrazin (C.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; reduziert FEHLINGSche Lösung selbst beim Kochen nicht (C., Q.). Bei gelindem Erwärmen der alkoholischen oder benzolischen Lösung von Benzal-benzylhydrazin mit Quecksilberoxyd entsteht 2,3-Dibenzyl-1,4-dibenzal-tetrazan  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2244) (C., Q.; vgl. C.). Durch Hinzufügen eines geringen Überschusses von konz. Natriumnitritlösung zu einer alkoh. Lösung des Benzal-benzylhydrazins und Ansäuern mit Essigsäure erhält man N-Nitroso-N'-benzal-N-benzylhydrazin (S. 543) (C., Q.; vgl. C.). —  $C_{14}H_{14}N_2 + HCl$ . Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F:  $153^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Wasser (C., Q.; vgl. C.). — Pikrat  $C_{14}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Krystallbüschel (aus Alkohol). F:  $130^\circ$ ; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther (C., Q.; vgl. C.).

**Benzal-phenylbenzylhydrazin, Benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Neben N-Phenyl-N-benzylhydrazin bei 3-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in 5 Vol. absolut. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid am Rückflußkühler im Wasserbade (PONZIO, VALENTE, G. 38 I, 521). Bei der freiwilligen Zersetzung von N-Phenyl-N-benzylhydrazin (OFNER, M. 25, 593, 596, 598). Aus N-Phenyl-N-benzylhydrazin und Benzaldehyd (MICHAELIS, PHILIPS, A. 252, 289; Po., VA.). Aus Benzaldehyd-anil (Bd. XII, S. 195) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in alkoh. Lösung (OF., M. 25, 597, 598; OTT, M. 26, 335). Beim Kochen der Kaliumverbindung des Benzaldehyd-phenylhydrazons, hergestellt durch Kochen von Benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 134) mit Kalium in trockenem Benzol am Rückflußkühler, mit Benzylchlorid (MICH., PHIL.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $110-111^\circ$  (OF.),  $111^\circ$  (MICH., PHIL.; Po., VA.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in

Wasser (OF.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023), Benzylamin (Bd. XII, S. 1013), Dibenzylamin (Bd. XII, S. 1035) und Ammoniak (FRANZEN, *B.* 38, 1416; *J. pr.* [2] 72, 218).

**Benzal-[4-brom-phenyl]-benzylhydrazin, Benzaldehyd-[(4-brom-phenyl)-benzylhydrazon]**  $C_{20}H_{17}N_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben N-[4-Brom-phenyl]-N-benzyl-hydrazin (S. 533), beim Erhitzen von Benzylchlorid mit 4-Brom-phenyl-hydrazin in absolut-alkoholischer Lösung am Rückflußkühler (FLASCHNER, *M.* 26, 1081, 1087). Beim Erhitzen von N-[4-Brom-phenyl]-N-benzyl-hydrazin mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (F.). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 134° (korr).

**3-Nitro-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch Eintragen von 3-Nitro-benzaldehyd in eine alkoh. Lösung von N-Phenyl-N-benzylhydrazin (MINUNNI, *G.* 27 II, 237, 238). Bei der Einw. von [3-Nitro-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 198) auf N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in alkoh. Lösung (OTT, *M.* 26, 339). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 140° (OTT), 140—141°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in warmem Eisessig, sehr leicht in Chloroform (M.).

**2,4-Dinitro-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{20}H_{15}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . *B.* Aus 2,4-Dinitro-benzaldehyd und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (SACHS, KEMPF, *B.* 35, 1232). — Rote Tafeln. *F.*: 155—156°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**2,4,6-Trinitro-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{20}H_{13}O_6N_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . *B.* Aus 2,4,6-Trinitro-benzaldehyd und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (SACHS, EVERDING, *B.* 36, 961). — *F.*: 161°; leicht löslich in kaltem Aceton, heißem Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

**Benzal-dibenzylhydrazin, Benzaldehyd-dibenzylhydrazon**  $C_{21}H_{20}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N,N-Dibenzyl-hydrazin (S. 533) und Benzaldehyd (BUSCH, WEISS, *B.* 33, 2703; CURTIS, FRANZEN, *B.* 34, 558). Durch Erwärmen einer alkoh. Lösung von N,N-Dibenzyl-hydrazin mit Eisessig (B., W.). Durch Reduktion von Dibenzyl-nitrosamin (Bd. XII, S. 1074) in alkoholisch-essigsaurer Lösung, neben Dibenzylamin (Bd. XII, S. 1035) (B., W.). — Farblose Spieße (aus Alkohol), sechseckige Tafeln (aus Gasolin). *F.*: 87° (B., W.), 85° (C., F.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol (B., W.). — Beim Erwärmen mit Mineralsäuren tritt Zerfall in die Komponenten ein (B., W.).

**Phenylacetaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (FOURNIER, *C. r.* 137, 717). Durch Reduktion von Phenacetiminoäthyläther (Bd. IX, S. 440) mit Natriumamalgam in saurer Lösung in Gegenwart von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (HENLE, *B.* 38, 1366). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 80—81° (H.), 83° (F.). Löslich in Alkohol, Ligroin und Gasolin in der Wärme, in den übrigen organischen Solvenzien bereits in der Kälte (H.). — Reduziert alkoholisch-alkalische Silberlösung beim Erwärmen (H.).

**o-Toluylaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und o-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 295) (FOURNIER, *C. r.* 137, 717). — *F.*: 87°.

**p-Toluylaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) (F., *C. r.* 137, 717). — *F.*: 140°.

**4-Äthyl-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und 4-Äthyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 307) (F., *C. r.* 137, 717). — *F.*: 104°.

**2,5-Dimethyl-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und 2,5-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 311) (SAVARIAN, *C. r.* 146, 298). — Schwachgelbliche Nadeln. *F.*: 103°.

**Cuminal-phenylbenzylhydrazin, Cuminal-phenylbenzylhydrazon**  $C_{22}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Eintragen von Cuminal (Bd. VII, S. 318) in eine alkoh. Lösung von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (MINUNNI, *G.* 27 II, 237). — Fast weiße Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 89—90°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther, leicht in Benzol, Ligroin und warmem Alkohol, unlöslich in Wasser.

**Glyoxal-bis-phenylbenzylhydrazon, Glyoxal-phenylbenzylsazon**  $C_{26}H_{26}N_4 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH]_2$ . *B.* Aus Glyoxal (Bd. I, S. 759) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in alkoh. Lösung (RUFF, OLLENDORFF, *B.* 33, 1809). Beim Erwärmen von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin mit Glykonaldehyd (Bd. I, S. 817) in Alkohol (FENTON, *Soc.* 87, 809).



Beim Kochen von dioxymaleinsäurem N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (S. 532) mit Wasser (F.). — Farblose Prismen (aus Toluol + Alkohol). F: 197° (F.), 197,5° (R., O.).

**Succindialdehyd-bis-phenylbenzylhydrazon**  $C_{30}H_{30}N_4 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot CH_2 -]_2$ . B. Durch Reduktion von Succin-bis-iminoäthyläther (Bd. II, S. 615) mit Natriumamalgam in saurer Lösung in Gegenwart von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (HENLE, B. 38, 1368). — Fast farblose Krystalle (aus Ligroin). F: 147—148°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leicht in heißem Essigester, Chloroform und Benzol. Die farblose kalte Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen rot. Heiße Salzsäure färbt rotviolett.

**Diacetyl-oxim-phenylbenzylhydrazon**  $C_{17}H_{19}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C(CH_3) \cdot C(N : OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Isonitroso-methyläthylketon (Bd. I, S. 772) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in alkoh. Lösung (PONZO, J. pr. [2] 57, 162 Anm. 4). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 114—115°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

**Campherchinon-phenylbenzylhydrazon (3)**  $C_{23}H_{26}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (ARMSTRONG, ROBERTSON, Soc. 87, 1290). — Beim Erwärmen von Campherchinon (Bd. VII, S. 581) mit N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in essigsaurer Lösung (A., R., Soc. 87, 1289). — Weiße Nadeln (aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol). F: 117°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform (A., R.).  $[\alpha]_D^{20} : +633^\circ$  (in 0,5%iger benzolischer Lösung) (A., R.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, MARSDEN, GAZDAR, Soc. 91, 1577.

**Napththochinon-(1.4)-mono-phenylbenzylhydrazon**  $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . B. Man gießt eine Lösung von 0,5 g  $\alpha$ -Napththochinon (Bd. VII, S. 724) in wenig Alkohol zu 300 ccm Wasser und fügt 1 g schwefelsaures N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin, gelöst in 50 ccm 10%igem Alkohol und 2 ccm Schwefelsäure, hinzu (McPHERSON, Am. 22, 379). — Gelbe dichroitische Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 136°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

**$\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-äthylen-bis-phenylbenzylhydrazon**  $C_{42}H_{36}N_4 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH =]_2$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\beta$ -dibenzoyl-äthan (Bd. VII, S. 774) beim Kochen mit N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (R. MEYER, MARX, B. 41, 2471). — Farblose Nadeln. F: 109°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid rotbraun wird.

**Salicylal-benzylhydrazin, Salicylaldehyd-benzylhydrazon**  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Schütteln einer mit Natriumacetat versetzten wäbr. Lösung von salzsaurem Benzylhydrazin mit Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (CURTIUS, J. pr. [2] 62, 96). — Schwach gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 90°.

**Salicylal-phenylbenzylhydrazin, Salicylaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylaldehyd und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (MINUNNI, G. 27 II, 239). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 117,5°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und heißem Ligroin, leicht löslich in Benzol.

**2-Acetoxy-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon, Acetylsalicylaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Salicylaldehyd-phenylbenzylhydrazon und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 140—145° am Rückflußkühler (M., G. 27 II, 240). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 141,5—142°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

**Anisal-phenylbenzylhydrazin, Anisaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (M., G. 27 II, 237). — Schwachgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135° bis 136°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, fast unlöslich in Äther, löslich in Chloroform, leicht löslich in warmem Benzol.

**$\alpha,\beta$ -Dioxy-butyraldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dioxy-butyraldehyd (Bd. I, S. 848) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in wäbrig-alkoholischer Lösung (WOHL, FRANK, B. 35, 1908). — Farblose Krystalle (aus Äther). F: 116°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, heißem Benzol und heißem Äther, schwer in heißem Petroläther und in Eisessig.

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon, Vanillin-phenylbenzylhydrazon**  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Vanillin-anil (Bd. XII, S. 223) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in alkoh. Lösung (OTT, M. 26, 336, 343). — Weiße Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 172—173°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Chloroform.

[d-Erythrose]-phenylbenzylhydrazon  $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Erythrose (Bd. I, S. 855) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in alkoh. Lösung (RUFF, *B.* 32, 3675). — Fast weiße Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 105,5° (korr.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-32^\circ$  (in 95%igem Alkohol,  $p = 10,318$ ). Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Benzol und Alkohol. — Durch heiße Formaldehydlösung wird d-Erythrose abgespalten.

[l-Erythrose]-phenylbenzylhydrazon  $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Erythrose (Bd. I, S. 855) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in Alkohol (RUFF, *B.* 34, 1365). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 105° (korr.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+32,8^\circ$  (in 95%igem Alkohol,  $p = 5,318$ ).

[l-Threose]-phenylbenzylhydrazon  $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Threose (Bd. I, S. 856) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in Alkohol (RUFF, *B.* 34, 1370). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 194,5° (korr.).

Methyltetrose-phenylbenzylhydrazon  $C_{15}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyltetrose (Bd. I, S. 856) in alkoh. Lösung und N-Phenyl-N-benzylhydrazin (RUFF, *B.* 35, 2363). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 96—97° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Benzol.  $[\alpha]_D^{20}$  für weißes Licht:  $-6,5^\circ$  (in Alkohol,  $p = 9,04$ ). — Wird durch Formaldehyd in Methyltetrose und Formaldehyd-phenylbenzylhydrazon gespalten.

Metasaccharopentose-phenylbenzylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 12-stdg. Stehen von Metasaccharopentose (Bd. I, S. 857) mit N-Phenyl-N-benzylhydrazin in Alkohol (KILJANI, LOEFFLER, *B.* 37, 1201; 38, 2669). — Gelblichweiße prismatische Nadeln (aus wenig Aceton auf Zusatz von Wasser). *F.*: 117—118° (K., L., *B.* 38, 2669). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, sehr wenig in Wasser und Äther (K., L., *B.* 37, 1201).

Phenylbenzylhydrazon des Pentantriol-(1.4.5)-ons-(2)  $C_{18}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dem linksdrehenden Pentantriol-(1.4.5)-on-(2) (Bd. I, S. 857) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in heißem wäßrigem Alkohol (RUFF, MEUSSE, FRANZ, *B.* 35, 2369). — Schwachgelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 124—126° (korr.); zersetzt sich gegen 200°. Unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester. In 5%iger Lösung inaktiv.

[d-Ribose]-phenylbenzylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Ribose (Bd. I, S. 859) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in siedendem Alkohol (LEVENE, JACOBS, *B.* 42, 1202, 3247). — Krystalle (aus Essigester). *F.*: 127—128° (korr.);  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-26,46^\circ$  (0,1202 g in 3 ccm absol. Alkohol) (L., J., *B.* 42, 1203).

[d-Arabinose]-phenylbenzylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Arabinose (Bd. I, S. 859) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in 75%igem Alkohol (RUFF, OLLENDORFF, *B.* 32, 3235). — *F.*: 174° (korr.). In Wasser nur spurenweise, in 75%igem Alkohol zu 0,09% löslich.

[l-Arabinose]-phenylbenzylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose (Bd. I, S. 860) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in wäBr. Essigsäure (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225) besser in wäBr. Alkohol (RUFF, OLLENDORFF, *B.* 32, 3235; BROWNE, TOLLENS, *B.* 35, 1461). — Weiße Krystalle (aus 95%igem Alkohol). *F.*: 169—170° (B., T.), 170° (VAN E., L. DE B.), 174° (korr.) (R., O.). Löslich in 370 Tln. 80%igem Alkohol (B., T.); die gesättigte Lösung in absol. Alkohol enthält bei 16—18° 0,06 g, die in Methylalkohol 0,4 g in 100 ccm (VAN E., L. DE B.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-14,6^\circ$  (in methylalkoholischer Lösung;  $c = 0,5$ ) (VAN E., L. DE B.);  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-12,1^\circ$  (0,2276 g in 40 ccm methylalkoholischer Lösung) (B., T.).

dl-Arabinose-phenylbenzylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dl-Arabinose (Bd. I, S. 865) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in warmem wasserhaltigem Alkohol (NEUBERG, *B.* 33, 2252). — Gelbliche Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). *F.*: 185°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Aceton, kaum löslich in Äther und Ligroin.

[l-Xylose]-phenylbenzylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Xylose (Bd. I, S. 865) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in wäBr. Alkohol (RUFF, OLLENDORFF, *B.* 32, 3235) oder in 50%iger Essigsäure (OFNER, *B.* 37, 4401; *M.* 26, 1169). — Krystalle (aus 30%igem Alkohol). *F.*: 99° (korr.) (R., OLL.), 95—100° (OF.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, löslich in ca. 1000 Tln. Wasser (R., OLL.).

[d-Lyxose]-phenylbenzylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Lyxose (Bd. I, S. 868) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in alkoh. Lösung (RUFF, OLLENDORFF, *B.* 33, 1801). — Krystallisiert aus 30%igem Alkohol

in Nadeln mit 1  $H_2O$  vom Schmelzpunkt  $116^\circ$ , aus absol. Alkohol wasserfrei in Prismen vom Schmelzpunkt  $128^\circ$ , aus Benzol mit Krystallbenzol.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+26,39^\circ$  (in absol. Alkohol,  $p = 4,893$ ). — Liefert mit Formaldehydlösung gespalten reine d-Lyxose.

**Apiose-phenylbenzylhydrazon**  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus Apiose (Bd. I, S. 870) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in Alkohol (VONGERICHTEN, FR. MÜLLER, *B.* 39, 237). — Farblose Krystallflocken (aus Benzol). F:  $135^\circ$ .

**Rhamnose-phenylbenzylhydrazon**  $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Rhamnose (Bd. I, S. 870) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in wäßr. Essigsäure (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Hellgelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F:  $121^\circ$ . Löst sich bei  $16-18^\circ$  in Alkohol zu ca.  $6,7\%$ , in Methylalkohol zu ca.  $15,4\%$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-6,4^\circ$  (in methylalkoholischer Lösung;  $c = 0,5$ ).

**Fucose-phenylbenzylhydrazon**  $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Fucose (Bd. I, S. 876) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in Wasser und etwas Alkohol auf dem Wasserbad (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 307). — Krystalle. F:  $172-173^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+9,1^\circ$  (in Pyridin).

**[d-Glykose]-phenylbenzylhydrazon**  $C_{19}H_{24}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 6 g N-Phenyl-N-benzylhydrazin und 5 g d-Glykose (Bd. I, S. 879) in einem Gemisch von 3 cem Wasser und 30 cem Alkohol bei mehrtägigem Stehen (A. HOFMANN, *A.* 366, 284; vgl. VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225; RUFF, OLLENDORFF, *B.* 32, 3235). — Nadeln oder Prismen. Sintert bei  $162^\circ$ ; F:  $163-164^\circ$  (A. H.),  $165^\circ$  (korr.) (R., O.). Leicht löslich in Pyridin, schwer in Äther, Alkohol und Wasser; 1 Tl. löst sich in ca. 20 Tln. heißem Alkohol oder in 100 Tln. heißem Wasser (A. H.). Zeigt in Pyridinlösung geringes Ansteigen der Drehung; Anfangswert  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-45,91^\circ$ ; Endwert  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-48,03^\circ$  (1,0071 g in 25 cem Lösung) (A. H.).

**Pentaacetat des [d-Glykose]-phenylbenzylhydrazons**  $C_{29}H_{34}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus [d-Glykose]-phenylbenzylhydrazon in kaltem Pyridin mit Essigsäureanhydrid (A. HOFMANN, *A.* 366, 314). — Hellgelbe amorphe Masse. Beginnt bei  $40^\circ$  zu sintern, schmilzt zwischen  $60^\circ$  und  $80^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Pyridin.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+112,6^\circ$  (in Pyridin, 1,3535 g in 25 cem Lösung).

**[l-Gulose]-phenylbenzylhydrazon**  $C_{19}H_{24}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus l-Gulose (Bd. I, S. 904) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 19, 182). — Gelbliche Krystalle (aus Methylalkohol). F:  $124^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-24^\circ$  (in methylalkoholischer Lösung;  $c = 0,5$ ).

**[d-Mannose]-phenylbenzylhydrazon**  $C_{19}H_{24}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Mannose (Bd. I, S. 905) und N-Phenyl-N-benzylhydrazin in wäßrig-essigsaurer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 225). — Weiße Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F:  $165^\circ$ . Löst sich bei  $16-18^\circ$  in absol. Alkohol zu ca.  $0,2\%$ , in Methylalkohol zu ca.  $0,55\%$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+29,8^\circ$  (in methylalkoholischer Lösung;  $c = 0,5$ ).

**[d-Galaktose]-phenylbenzylhydrazon**  $C_{19}H_{24}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 2 g d-Galaktose (Bd. I, S. 909) und 2,5 g N-Phenyl-N-benzylhydrazin in einem Gemisch von 4 cem Wasser und 15 cem Alkohol (A. HOFMANN, *A.* 366, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $157-158^\circ$  (A. H.),  $154^\circ$  (VAN EKENSTEIN, LOBBY DE BRUYN, *R.* 15, 227). Löst sich bei  $16-18^\circ$  in absol. Alkohol zu ca.  $0,08\%$ , in Methylalkohol zu ca.  $0,9\%$  (v. E., L. DE B.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-14,63^\circ$  (in Pyridin, 1,5930 g in 25 cem Lösung) (A. H.).  $-17,2^\circ$  (in methylalkoholischer Lösung;  $c = 0,5$ ) (v. E., L. DE B.). — Verbindung mit Pyridin  $C_{19}H_{24}O_5N_2 + C_5H_5N$ . Krystalle. Sintert bei  $106^\circ$  und schmilzt bei  $110-112^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-11,60^\circ$  (in Pyridin, 1,1196 g in 25 cem Lösung) (A. HOFMANN, *A.* 366, 293).

**Pentaacetat des [d-Galaktose]-phenylbenzylhydrazons**  $C_{29}H_{34}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus [d-Galaktose]-phenylbenzylhydrazon und Essigsäureanhydrid in Pyridin (A. HOFMANN, *A.* 366, 319). — Farblose Prismen oder Tafeln (aus Alkohol oder Äther). Sintert bei  $126^\circ$  und schmilzt bei  $129-130^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+93,32^\circ$  (in Pyridin, 1,3795 g in 25 cem Lösung). — Verbindung mit Pyridin  $C_{29}H_{34}O_{10}N_2 + C_5H_5N$ . Weiße Blättchen. F:  $105-110^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+82,10^\circ$  in Pyridin (1,0048 g in 25 cem Lösung) (A. H., *A.* 366, 320).

**[d-Glykose]-phenylhydrazon-phenylbenzylhydrazon**, **[d-Fructoson]-phenylhydrazon-phenylbenzylhydrazon**  $C_{25}H_{28}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C : (N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus d-Glykose oder d-Fructose und unreinem (d. h. Phenylhydrazin enthaltendem) N-Phenyl-N-benzylhydrazin (OFNER, *B.* 37, 2623; *M.* 25, 616, 1153; vgl. NEUBERG, *B.* 35, 961). Aus d-Glykose-phenylhydrazon und N-Phenyl-N-benzylhydrazin (O., *B.* 37, 2624, 3363). Aus Phenyl-d-glykosazon und N-Phenyl-N-benzylhydrazin (O., *B.* 37, 2624; *M.* 25, 1155). Aus [d-Glykose]-phenylbenzylhydrazon und unreinem, d. h. Phenylhydrazin

enthaltendem N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (O., B. 37, 2624). — Hellgelbe Nadelchen (aus 60%igem Alkohol). F: 190°; sehr leicht löslich in Pyridin, löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Wasser; linksdrehend (in Pyridin + Alkohol) (N.).

N'-Acetyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -benzyl-phenylhydrazin  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus N-Phenyl-N'-benzyl-hydrazin (S. 533) durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid unterhalb 10° (SCHLENK, J. pr. [2] 78, 53). — Rosettenförmig vereinigte Prismen (aus Ligroin). F: 91°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther; unlöslich in Säuren und Alkalien. — Reduziert FEHLINGSche Lösung erst bei längerem Kochen.

Benzaldehyd-acetylbenzylhydrazon  $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. CURTIUS, J. pr. [2] 62, 89. — B. Beim Eindampfen einer mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzten alkoh. Lösung von Benzal-benzyl-hydrazin auf dem Wasserbade (CURTIUS, QUEDENFELDT, J. pr. [2] 58, 378; vgl. B. 28, 2346). Durch Übergießen von 5 g gut gekühltem Benzal-benzylhydrazin (S. 534) mit einem Gemisch von 20 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm konz. Schwefelsäure (WOHL, OESTERLIN, B. 33, 2738). — Farblose Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 78° (C., QU.), 79° (W., OE.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser (C., QU.). Beständig gegen verd. Säuren und Alkalien (C., QU.).

N'-Acetyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazin  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (S. 532), gelöst in Alkohol, und Essigsäureanhydrid (A. MICHAELIS, PHILIPS, A. 252, 288; vgl. auch MILBATH, M. 29, 913). Aus  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) und Benzoylchlorid in Alkohol in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd (WIDMAN, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. [3] 16; B. 26 Ref., 817). Nadeln oder Schuppen. F: 121° (A. MICHAELIS, PH.), 118—119° (W.).

N,N'-Diacetyl-N,N'-dibenzyl-hydrazin  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)]_2$ . B. Beim Eindampfen einer Lösung von N,N'-Dibenzyl-hydrazin (S. 534) in überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, J. pr. [2] 62, 93). — Prismen (aus Alkohol). F: 117—118°.

N,N'-Diacetyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\beta\beta$ -Diacetyl- $\alpha$ -benzyl-phenyl-hydrazin  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MILBATH, M. 29, 915; B. 41, 1866). Durch Erhitzen von N'-Acetyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (M., M. 29, 916). Durch Kochen von 1-Phenyl-1-benzyl-semicarbazid (S. 542) mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid (M., M. 29, 915; B. 41, 1866). — Nadeln. F: 128°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid bzw. Kaliumdichromat rote Farbenreaktionen.

N'-Benzoyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -benzyl-phenylhydrazin  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus N-Phenyl-N'-benzyl-hydrazin und Benzoylchlorid in Äther unter starker Kühlung, neben viel N,N'-Dibenzoyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin (SCHLENK, J. pr. [2] 78, 54). — Farblose Nadelchen (aus Alkohol). F: 121° bis 122°.

N'-Benzoyl-N-p-tolyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -benzyl-p-tolylhydrazin  $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus N-p-Tolyl-N'-benzyl-hydrazin (S. 533) und überschüssigem Benzoylchlorid in Gegenwart von verd. Natronlauge (SCHLENK, J. pr. [2] 78, 57). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 159°.

Benzaldehyd-benzoylbenzylhydrazon  $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. CURTIUS, J. pr. [2] 62, 89. — B. Aus Benzaldehyd-benzyl-hydrazin in Alkohol und Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (CURTIUS, QUEDENFELDT, J. pr. [2] 58, 378; B. 28, 2346). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87°; leicht löslich in Benzol und Äther, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig (C., QU.).

N'-Benzoyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazin  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Man läßt N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und Benzoylchlorid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur stehen (MINUNNI, G. 22 II, 222). Man erhitzt salzsaures N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und Benzoylchlorid in Benzol zum Sieden (FRANZEN, B. 42, 2467). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139—140° (M.).

N'-[3-Nitro-benzoyl]-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\beta$ -[3-Nitro-benzoyl]- $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazin  $C_{20}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Man

<sup>1)</sup> Vgl. die Anmerkung auf S. 540.

erhitzt salzsaures N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) in Benzol zum Sieden (FRANZEN, *B.* **42**, 2468). — Schwachgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

**N'-Benzoyl-N,N-dibenzyl-hydrazin**  $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N,N-Dibenzyl-hydrazin (S. 533) und Benzoylchlorid in Äther (BEHREND, EBERHARDT, *A.* **329**, 364). Neben anderen Verbindungen bei Einw. von trockenem Chlorwasserstoff auf eine Lösung von Bisnitrosylbenzyl (S. 19) in Chloroform (BEHRENS, *A.* **323**, 275; BEHREND, *E.*). — Krystallisiert aus Alkohol in zwei Formen: langtafelige, schiefe abgeschnittene, wahrscheinlich monokline Krystalle und langtafelige, gerade abgeschnittene, wahrscheinlich rhombische Krystalle (BEHREND, *E.*). N'-Benzoyl-N,N-dibenzyl-hydrazin schmilzt bei 166–168° (BEHREND, *E.*). Ziemlich löslich in warmem Alkohol, kaum in Wasser; wird bei mehrstündigem Kochen mit alkoh. Kali, 33%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure nicht verändert (BEHRENS).

**N-Benzoyl-N,N'-dibenzyl-hydrazin (?)**  $C_{21}H_{20}ON_2 (?) = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5 (?)^1$ . *B.* Wurde erhalten, als salzsaures N,N'-Dibenzyl-hydrazin in äther. Suspension durch Aufkochen mit der berechneten Menge calcinierter Soda zerlegt und die Lösung nach Zusatz von Benzoylchlorid (1 Mol.-Gew. auf 2 Mol.-Gew. der Base) einige Zeit gekocht wurde (BEHREND, EBERHARDT, *A.* **329**, 363). — Tafelförmige bis prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 85–87°.

**N,N'-Dibenzoyl-N-benzyl-hydrazin**  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von salzsaurem Benzylhydrazin (S. 531) mit Benzoylchlorid in Benzol unter Zusatz von wasserfreiem Natriumcarbonat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 97). Bei 1-tägigem Erhitzen von Dibenzoylhydrazin-natrium (Bd. IX, S. 325) mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 150° (STOLTE, BERNRATH, *J. pr.* [2] **70**, 278). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 148° (C.), 152° (St., B.).

**N,N'-Dibenzoyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl- $\beta$ -benzyl-phenyl-hydrazin**  $C_{27}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Phenyl-N'-benzyl-hydrazin durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (SCHLENK, *J. pr.* [2] **78**, 55). Als Hauptprodukt aus N-Phenyl-N'-benzyl-hydrazin und Benzoylchlorid in Äther unter starker Kühlung, neben N-Benzoyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin (SCH.). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 131°.

**N,N'-Dibenzoyl-N,N'-dibenzyl-hydrazin**  $C_{23}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)]_2$ . *B.* Aus salzsaurem N,N'-Dibenzyl-hydrazin (S. 534) durch Kochen mit Benzoylchlorid in Benzol in Gegenwart von calcinierter Soda (CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 93). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 164°.

**Bernsteinsäure-mono- $[\beta$ -phenyl- $\alpha$ -benzyl-hydrazid]**  $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Der Äthylester entsteht neben 1-Phenyl-2-benzyl-3,6-dioxo-pyridazinhexahydrid  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} N(C_6H_5) \cdot CO \\ CO - CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$  (Syst. No. 3587) beim Erhitzen von 15 g 1-Phenyl-3,6-dioxo-pyridazinhexahydrid (Syst. No. 3587) mit 15 g Benzylchlorid und einer Lösung von 1,8 g Natrium in absol. Alkohol; man verseift den Ester mit alkoh. Kalilauge (A. MICHAELIS, HERMENS, *B.* **26**, 678). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

**Bernsteinsäure-äthylester- $[\beta$ -phenyl- $\alpha$ -benzyl-hydrazid]**  $C_{19}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 79° (A. M., H., *B.* **26**, 678).<sup>1)</sup>

**2-Benzyl-semicarbazid**  $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, OPPERMAN, WALTHER, *B.* **37**, 2325. — *B.* Aus salzsaurem Benzylhydrazin und Kaliumcyanat in heißer wäßriger Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 97). — Nadeln (aus 20%igem Alkohol). F: gegen 135° (unscharf) (C.), 127–128° (B., O., W.). Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure und Essigsäure (B., O., W.). — Reduziert FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme (B., O., W.).

**4-Äthyl-2-benzyl-semicarbazid**  $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Benzylhydrazin und Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) in äther. Lösung (B., O., W., *B.* **37**, 2325). — Dickflüssiges farbloses Öl.

<sup>1)</sup> Unter Berücksichtigung der Angaben von CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 88 erscheint es nicht ausgeschlossen, daß diese Verbindung in Wirklichkeit Benzaldehyd-benzoylbenzylhydrazon  $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (vgl. S. 539) gewesen ist. Redaktion dieses Handbuchs.

**4-Phenyl-2-benzyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzylhydrazin und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in äther. Lösung, neben Benzylhydrazin-*N,N'*-dicarbonsäure-dianilid (S. 542) (B., O., W., *B.* 37, 2326). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 109—110°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther.

**4-Methyl-2-benzyl-thiosemicarbazid**  $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Benzylhydrazin und Methylsenföf (Bd. IV, S. 77) (B., O., W., *B.* 37, 2327). — Wasserhelle Platten (aus verd. Alkohol). *F*: 129°; leicht löslich in Alkohol, warmem Benzol und Chloroform, schwer in Äther, kaum in Gasolin (B., O., W.). — Liefert mit überschüssigem Phosgen in der Wärme 3-Benzyl-5-oxo-2-methylimino-1.3.4-thiodiazolidin  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \text{---} NH \text{---} CH_3 \cdot N \cdot C \cdot S \cdot CO$  (Syst. No. 4560) (B., O., *B.* 37, 2334; vgl. B., LIMPACH, *B.* 44 [1911], 566).

**4-Allyl-2-benzyl-thiosemicarbazid**  $C_{11}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus Benzylhydrazin und Allylsenföf (Bd. IV, S. 214) in Äther (B., O., W., *B.* 37, 2328). — Prismen (aus Äther + Gasolin). *F*: 61°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Gasolin. — Hydrochlorid. Nadelchen. *F*: 119°. Wird durch Wasser zerlegt.

**4-Phenyl-2-benzyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzylhydrazin und Phenylsenföf in alkoh. Lösung (B., O., W., *B.* 37, 2328; vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 97). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 123° (B., O., W.). — Lagert sich bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 130° in 4-Phenyl-1-benzyl-thiosemicarbazid (s. u.) um (B., O., W.).

**S-Methyl-4-phenyl-2-benzyl-isothiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Behandeln einer alkoholisch-alkalischen Lösung des 4-Phenyl-2-benzyl-thiosemicarbazids mit Methyljodid (B., O., W., *B.* 37, 2329). — Gelbbraunes Öl.

**2-Benzyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-[2-benzyl-semicarbazon]**  $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Benzyl-semicarbazid (S. 540) und Benzaldehyd (B., O., W., *B.* 37, 2325). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F*: 153—154°. Leicht löslich in warmem Alkohol, warmem Benzol, weniger leicht in Äther.

**4-Phenyl-2-benzyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-[4-phenyl-2-benzyl-semicarbazon]**  $C_{21}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man mischt äquimolekulare Mengen 4-Phenyl-2-benzyl-semicarbazid (s. o.) und Benzaldehyd (B., O., W., *B.* 37, 2327). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F*: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther.

**4-Äthyl-2-benzyl-1-[3-nitro-benzal]-semicarbazid, 3-Nitro-benzaldehyd-[4-äthyl-2-benzyl-semicarbazon]**  $C_{17}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 4-Äthyl-2-benzyl-semicarbazid (S. 540) und 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) (B., O., W., *B.* 37, 2326). — Hellgelbe Plättchen (aus Alkohol). *F*: 106°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

**4-Methyl-2-benzyl-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[4-methyl-2-benzyl-thiosemicarbazon]**  $C_{16}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Methyl-2-benzyl-thiosemicarbazid (s. o.) und Benzaldehyd (B., O., W., *B.* 37, 2327). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 147°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

**4-Allyl-2-benzyl-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[4-allyl-2-benzyl-thiosemicarbazon]**  $C_{18}H_{19}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Allyl-2-benzyl-thiosemicarbazid (s. o.) und Benzaldehyd (B., O., W., *B.* 37, 2328). — Weiße Kryställchen (aus Äther-Gasolin). *F*: 106—107°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

**4-Phenyl-2-benzyl-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[4-phenyl-2-benzyl-thiosemicarbazon]**  $C_{22}H_{21}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erwärmt 4-Phenyl-2-benzyl-thiosemicarbazid (s. o.) und Benzaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbad (B., O., W., *B.* 37, 2329). — Farblose Säulen (aus Alkohol). *F*: 132°. Löslich in warmem Alkohol und Benzol, kaum löslich in Äther.

**S-Methyl-4-phenyl-2-benzyl-1-benzal-isothiosemicarbazid**  $C_{22}H_{21}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(N \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus S-Methyl-4-phenyl-2-benzyl-isothiosemicarbazid (s. o.) und Benzaldehyd (B., O., W., *B.* 37, 2329). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 104°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Alkohol.

**4-Phenyl-1-benzyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Phenyl-2-benzyl-thiosemicarbazid (s. o.) durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 130° (B., O., W., *B.* 37, 2329). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F*: 155°. — Gibt mit Methyljodid den (nicht näher beschriebenen) S-Methyläther  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$ , der durch Quecksilberoxyd zur entsprechenden (gleichfalls nicht näher beschriebenen) Azo-verbindung oxydiert wird.

**1-Phenyl-1-benzyl-semicarbazid**  $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Eisessig mit wäbr. Kaliumcyanatlösung (K. MICHAELIS, *B.* 41, 1433). Man läßt auf die Lösung von salzsaurem N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (S. 532) in Wasser eine wäbr. Kaliumcyanatlösung einwirken (MILBATH, *B.* 41, 1866; *M.* 29, 913). Man erhitzt 1 Mol.-Gew. N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff mehrere Stunden auf 170–180° (MIL., *B.* 41, 1865; *M.* 29, 910). Entsteht in geringer Menge bei 50-stdg. Erwärmen von 5 g Harnstoff, 10 g N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin, 80 ccm Wasser, 20 ccm Essigsäure und 40 ccm Alkohol auf dem Wasserbade (MIL., *M.* 29, 914). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 139–140° (MIL.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Pyridin, Aceton, Benzol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther; löslich in verdünnten heißen Säuren und Alkalien (MIL.). Löslich in konz. Salpetersäure mit rötlicher Farbe; zeigt mit konz. Schwefelsäure und sehr wenig Eisenchlorid himbeerrote Färbung (MIL.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in Gegenwart verd. Kalilauge in gelinder Wärme (MIL.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht N'.N'-Diacetyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazin (S. 539) (MIL.). Liefert beim Zusammenschmelzen mit N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin 1.5-Diphenyl-1.5-dibenzyl-carbohydrazid (s. u.) (MIL.).

**1.4-Diphenyl-1-benzyl-semicarbazid**  $C_{20}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 39, 40). — Krystalle (aus Benzol). F: 163°.

**1.5 - Diphenyl - 1.5 - dibenzyl - carbohydrazid**  $C_{22}H_{26}ON_4 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH]_2CO$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Harnstoff und 2 Mol.-Gew. N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin bei 170–180° (MILBATH, *M.* 29, 916; *B.* 41, 1867). Beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von 1-Phenyl-1-benzyl-semicarbazid (s. o.) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin bei 170–180° (M.). — Krystalle (aus Methylalkohol oder Benzol). F: 169°. Löslich in Alkohol, Benzol, heißem Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin, Wasser; unlöslich in Kalilauge. Zeigt mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid himbeerrote Färbung. — Gibt beim Erhitzen auf 270° 1-Benzyl-indazolone (Syst. No. 3567), daneben N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin, das sich größtenteils in Benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon (S. 534) umwandelt.

**1.4-Diphenyl-1-benzyl-thiosemicarbazid**  $C_{20}H_{19}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol (PHILLIPS, *A.* 252, 289). — Monoklin prismatisch (ARZRUNI, HAASTERS, *A.* 252, 289; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 312). F: 150°.

**4-Phenyl-1.1-dibenzyl-carbohydrazid-carbonsäure-(5)-äthylester**  $C_{21}H_{26}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester-α-carbonsäurechlorid (S. 311) und N,N-Dibenzyl-hydrazin (S. 533) in Alkohol (BUSCH, *C.* 1901 I, 937). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135–136°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Ligroin. — Liefert mit alkoh. Alkalien 1-Phenyl-4-dibenzylamino-urazol  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3888).

**2-Phenyl-4.5-dibenzyl-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{21}H_{26}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester-α-carbonsäurechlorid und N,N'-Dibenzyl-hydrazin (S. 534) in Äther (B., *B.* 34, 2319). — Säulen (aus Alkohol-Äther). Schmilzt bei 105°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien. — Zersetzt sich bei 250° unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von Phenylidibenzylurazin  $OC \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \\ \diagdown N(C_6H_5) \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 4131) und anderen Produkten. Liefert beim 3-stdg. Kochen mit alkoh. Kali Phenylidibenzylurazin.

**1.4-Diphenyl-1-benzyl-2-acetyl-semicarbazid**  $C_{22}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N'-Acetyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazin (S. 539) und Phenylisocyanat (VAHLE, *B.* 27, 1519). — Nadeln. F: 145°.

**Benzylhydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dianilid**  $C_{21}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzylhydrazin und überschüssigem Phenylisocyanat in äther. Lösung neben 4-Phenyl-2-benzyl-semicarbazid (S. 541) (BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2326). Aus 4-Phenyl-2-benzyl-semicarbazid durch Addition von 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (B., O., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Alkohol, schwer in Äther, kaum löslich in Ligroin.

**Anissäure-[β-phenyl-β-benzylhydrazid], β-Anisoyl-α-benzyl-phenylhydrazin**  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (S. 532) und Anisoylchlorid (Bd. X, S. 163) in Benzol auf dem Wasserbade (FRANZ, *B.* 42, 2468). — Weiße Nadeln. F: 177°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

**Brenztraubensäure-benzylhydrazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln einer essigsauren Benzylhydrazinlösung mit wäbr. Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) (CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 96). — Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: 104°.

**Acetessigsäurenitril-phenylbenzylhydrazon, Cyanaceton-phenylbenzylhydrazon**  $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin beim Schütteln mit Eisessig (A. MICHAELIS, BLUME, *A.* 339, 165). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 105°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 110° unter Abspaltung von Benzylchlorid 1-Phenyl-5-amino-3-methylpyrazol (bezw. 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid, Syst. No. 3561).

**4-Nitro-2-amino-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{20}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 28) und essigsaurem N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade (SACHS, SICHEL, *B.* 37, 1863). — Violette Täfelchen (aus Wasser und Alkohol). *F.*: 155°.

**4-Diäthylamino-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon**  $C_{24}H_{27}N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Kochen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 36) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Eisessig (SACHS, F. MICHAELIS, *B.* 39, 2168). — Weißgelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 123°.

**1-Benzolsulfonyl-S-methyl-4-phenyl-2-benzyl-isothiosemicarbazid**  $C_{21}H_{21}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus S-Methyl-4-phenyl-2-benzyl-isothiosemicarbazid (S. 541) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2329). — Farblose Prismen (aus Alkohol). *F.*: 126°.

**Thionyl-phenylbenzylhydrazin**  $C_{13}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : SO$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und Thionylchlorid in Benzol (A. MICHAELIS, RUHL, *A.* 270, 122). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). *F.*: 65°.

**N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin**  $C_7H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf salzsaures Benzylhydrazin (S. 531) in konzentrierter, gut gekühlter wäbriger Lösung unter Zugabe einer Spur Mineralsäure (CURTIUS, *B.* 33, 2561; CURTIUS, DARAPSKY, *J. pr.* [2] 63, 432). Durch Erwärmen von salzsaurem Benzylhydrazin mit konz. Natriumnitritlösung (WOHL, OESTERLIN, *B.* 33, 2740). — Blätter oder Nadeln. *F.*: 70° (C.), 71° (W., OE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin (C.). Die verdünnte wäbrige Lösung gibt mit Eisenchlorid Violett-färbung, die auf Säure-zusatz verschwindet (C., D.). — Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure Benzylazid (Bd. V, S. 350) (C.; W., OE.; C., D.). Gibt mit Natriummethylat und Äthylnitrit Natrium-toluol- $\omega$ -isozotat  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot ONa$  (Syst. No. 2193a) (THELE, *B.* 41, 2810). —  $NaC_7H_8ON_3$  (THELE).

**N-Nitroso-N'-benzal-N-benzyl-hydrazin, Benzaldehyd-[N-nitroso-benzylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 89. — *B.* Aus Benzal-benzylhydrazin (S. 534) und Natriumnitrit in alkoholisch-essigsaurer Lösung (CURTIUS, QUEDENFELDT, *B.* 28, 2346; *J. pr.* [2] 58, 379). Beim Erwärmen von N,N'-Dinitroso-N,N'-dibenzyl-hydrazin (s. u.) mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 94). Durch Zufügen von verd. Schwefelsäure zu einer mit Benzaldehyd versetzten wäbrigen Lösung von N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin (s. o.) (C., *B.* 33, 2562). — Honiggelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 89° (C., QU.). — Gibt bei der Einw. von konz. Salzsäure Benzal-benzylhydrazin (C., QU.).

**N-Nitroso-N'-acetyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -acetyl- $\beta$ -benzyl-phenylhydrazin**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot NO$ . *B.* Aus N'-Acetyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin (S. 539) in Eisessig mit Natriumnitrit unter Eiskühlung (SCHLENK, *J. pr.* [2] 78, 53). — Gelbe Rhomboeder (aus Ligroin). *F.*: 84°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Phenylhydrazin und Acetylbenzylamin (Bd. XII, S. 1044).

**N-Nitroso-N'-benzoyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -benzyl-phenylhydrazin**  $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot NO$ . *B.* Aus N'-Benzoyl-N-phenyl-N'-benzyl-hydrazin (S. 539) in Eisessig mit Natriumnitrit unter Eiskühlung (SCHLENK, *J. pr.* [2] 78, 55). — Hellgelbe Nadelchen (aus Ligroin). *F.*: 102°.

**N,N'-Dinitroso-N,N'-dibenzyl-hydrazin**  $C_{14}H_{14}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO)]_2$ . *B.* Aus salzsaurem N,N'-Dibenzyl-hydrazin (S. 534), Natriumnitritlösung und verd. Salzsäure bei 0° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 94). — Schwachgelbe Krystalle. Schmilzt bei 35–40°. — Gibt beim Behandeln mit Lösungsmitteln oder beim Erhitzen rote Dämpfe ab unter Bildung von N-Nitroso-N'-benzal-N-benzyl-hydrazin (s. o.).



*Substitutionsprodukte des Benzylhydrazins.*

**2-Chlor-benzylhydrazin**  $C_7H_9N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd-[nitroso-(2-chlor-benzyl)-hydrazon] (s. u.) beim Kochen mit verd. Salzsäure (CURTIUS, PAULI, *B.* 34, 851). — Sehr luftempfindlich. —  $C_7H_9N_2Cl + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). *F:* 146°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther.

**N.N'-Bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin**  $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH-]_2$ . *B.* Durch Eintragen von 300 g 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Natriumamalgam (innerhalb 6—8 Stunden) in eine 60—70° warme Lösung von 10 g 2,2'-Dichlor-benzaldazin (Bd. VII S. 234) in 300 ccm Alkohol (C., P., *B.* 34, 849). Durch 2—3-stdg. Erwärmen von 1,5 g 2-Chlor-benzaldehyd-[2-chlor-benzyl-hydrazon], gelöst in 30 ccm 95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Alkohol, mit 20 g 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Natriumamalgam auf 60° bis 70° (C., P., *B.* 34, 852). — Nadelchen (aus Alkohol). *F:* 86—87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Verharzt an der Luft innerhalb einiger Tage. — Gibt mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure N.N'-Dinitroso-N.N'-bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin (s. u.). —  $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 + HCl$ . Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). *F:* 169°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol. — Pikrat  $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln. *F:* 144° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

**2-Chlor-benzaldehyd-[2-chlor-benzylhydrazon]**  $C_{14}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Durch Schütteln einer wäßrigen mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Lösung von salzsaurem 2-Chlor-benzylhydrazin mit 2-Chlor-benzaldehyd (C., P., *B.* 34, 851). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F:* 83—84°. Ziemlich luftbeständig. — Wird in alkoh. Lösung von Natriumamalgam zu N.N'-Bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin (s. o.) reduziert. Gibt mit Amylnitrit und verd. Salzsäure 2-Chlor-benzaldehyd-[nitroso-(2-chlor-benzyl)-hydrazon] (s. u.). Läßt sich durch Kochen mit verd. Salzsäure und Behandeln mit Wasserdampf wieder in 2-Chlor-benzylhydrazin und 2-Chlor-benzaldehyd zerlegen.

**2-Chlor-benzaldehyd-[acetyl-(2-chlor-benzyl)-hydrazon]**  $C_{16}H_{14}ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd-[2-chlor-benzylhydrazon] (s. o.) und überschüssigem Essigsäureanhydrid (C., P., *B.* 34, 852). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). *F:* 110°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther.

**N.N'-Diacetyl-N.N'-bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin**  $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)-]_2$ . *B.* Aus N.N'-Bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin (s. o.) oder dessen salzsaurem Salz mit Essigsäureanhydrid (C., P., *B.* 34, 850). — Krystallaggregate (aus Alkohol). *F:* 102°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther. Luftbeständig.

**N.N'-Dibenzoyl-N.N'-bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin**  $C_{28}H_{22}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)-]_2$ . *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N.N'-Bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin (s. o.) oder dessen salzsaures Salz (C., P., *B.* 34, 850). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 118°.

**N-Nitroso-N-[2-chlor-benzyl]-hydrazin**  $C_7H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Chlor-benzylhydrazin-hydrochlorid und Natriumnitrit beim Vermischen der konzentrierten wäßrigen Lösungen unter Eiskühlung (C., P., *B.* 34, 852). — Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). *F:* 57°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt die wäßrige neutrale Lösung tiefblau.

**N-Nitroso-N'-benzal-N-[2-chlor-benzyl]-hydrazin, Benzaldehyd-[nitroso-(2-chlor-benzyl)-hydrazon]**  $C_{14}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Nitroso-N-[2-chlor-benzyl]-hydrazin (s. o.) und Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (C., P., *B.* 34, 852). — Gelbe Kryställchen (aus wenig Alkohol). *F:* 85—86° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**N-Nitroso-N'-[2-chlor-benzal]-N-[2-chlor-benzyl]-hydrazin, 2-Chlor-benzaldehyd-[nitroso-(2-chlor-benzyl)-hydrazon]**  $C_{14}H_{13}ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Aus N.N'-Dinitroso-N.N'-bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin (s. u.) durch Kochen mit Alkohol (C., P., *B.* 34, 851). Aus N-Nitroso-N-[2-chlor-benzyl]-hydrazin (s. o.) und 2-Chlor-benzaldehyd in verd. Schwefelsäure (C., P.). Aus 2-Chlor-benzaldehyd-[2-chlor-benzylhydrazon] (s. o.) mit Amylnitrit und verd. Salzsäure (C., P.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F:* 100—101° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

**N.N'-Dinitroso-N.N'-bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin**  $C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2 = [C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(NO)-]_2$ . *B.* Durch vorsichtiges Zufügen von stark verdünnter Salzsäure zu einem trocknen Gemisch von salzsaurem N.N'-Bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin (s. o.) und überschüssigem Natriumnitrit (C., P., *B.* 34, 850). — Gelbe krystallinische Masse. *F:* 50—51°. Geht durch Kochen mit Alkohol in 2-Chlor-benzaldehyd-[nitroso-(2-chlor-benzyl)-hydrazon] (s. o.) über.

**N-Phenyl-N-[2-nitro-benzyl]-hydrazin,  $\alpha$ -[2-Nitro-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht bei 3—4-stdg. Kochen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in dem 4—5fachen Vol. absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew.

2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327), neben 2-Nitro-benzaldehyd-[phenyl-(2-nitro-benzyl)-hydrazon] (s. u.) (OFNER, *M.* 25, 602) und 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 136) (FLASCHNER, *M.* 26, 1076); man trägt das Reaktionsprodukt in mit Natriumacetat und Essigsäure versetztes heißes Wasser ein und löst das sich abscheidende Öl in Äther; beim Versetzen der äther. Lösung mit konz. Salzsäure fällt ausschließlich N-Phenyl-N-[2-nitro-benzyl]-hydrazin-hydrochlorid aus (PAAL, BODEWIG, *B.* 25, 2899; FL., *M.* 26, 1071). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), rote Krystalle (aus Benzol oder Essigester). F: 72° (P., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (P., B.). — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung das Diphenylbis-[2-nitro-benzyl]-tetrazen  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (Syst. No. 2248) (FL., *M.* 26, 1073). Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Benzol entsteht 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (FL., *M.* 26, 1074). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure oder in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure N-Phenyl-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin (S. 654) (P., B.). Gibt beim Kochen mit überschüssiger konzentrierter Ameisensäure N'-Formyl-N-phenyl-N-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (S. 546) (P., B.). —  $C_{13}H_{13}O_2N_3 + HCl$ . Nadeln oder Blättchen. F: 196—198°; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Wasser und konz. Salzsäure (P., B.).

N-[4-Brom-phenyl]-N-[2-nitro-benzyl]-hydrazin,  $\alpha$ -[2-Nitro-benzyl]-4-brom-phenylhydrazin  $C_{13}H_{12}O_2N_3Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) und 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol, neben anderen Produkten (FLASCHNER, *M.* 26, 1082). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 123° (korr.). —  $C_{13}H_{12}O_2N_3Br + HCl$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 190°.

N,N-Diphenyl-N'-[2-nitro-benzyl]-hydrazin  $C_{19}H_{17}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(C_6H_5)_2$ . *B.* Bei 12—15-stdg. Kochen von 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) mit überschüssigem N,N-Diphenylhydrazin (S. 122) in konzentrierter alkoholischer Lösung (PAAL, FERRZ, *B.* 28, 933). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, mäßig in Äther und Alkohol.

N,N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin  $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2$ . *B.* Durch 2-tägige Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid, gelöst in der 10-fachen Menge Alkohol, auf überschüssige 50%ige Hydrazinhydratlösung im Dunkeln, neben einer kleinen Menge Tris-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (s. u.) (BUSCH, WEISS, *B.* 33, 2706; vgl. auch DUVAL, *Bl.* [4] 7 [1910], 728). — Gelbliche Nadeln. F: 94—95°; leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Äther (B., W.). Bei der Einw. von Quecksilberoxyd in Chloroform entsteht 2,2'-Dinitro-dibenzyl (Bd. V, S. 603) (B., W.; D.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei 30—35° N'-Acetyl-N,N-bis-[2-amino-benzyl]-hydrazin (S. 655) (B., W.). Liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure Bis-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 1083) (B., W.). — Hydrochlorid. Weiße Nadelchen. Färbt sich an der Luft gelb bis braun; wird in wäßr. Lösung dissoziiert (B., W.). —  $2 C_{14}H_{14}O_4N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln. F: 142° (B., W.).

Tris-[2-nitro-benzyl]-hydrazin  $C_{21}H_{19}O_6N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . *B.* Entsteht in geringer Menge neben N,N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (s. o.) bei der Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol auf 50%ige Hydrazinhydratlösung im Dunkeln (B., W., *B.* 33, 2706). — Orange gelbe Prismen (aus Chloroform-Alkohol). F: 180° bis 181°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

2-Nitro-benzaldehyd-[phenyl-(2-nitro-benzyl)-hydrazon]  $C_{20}H_{16}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Zur Konstitution vgl. OFNER, *M.* 25, 602; FLASCHNER, *M.* 26, 1072; PONZIO, VALENTE, *G.* 38 I, 522. — *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und N-Phenyl-N-[2-nitro-benzyl]-hydrazin in Alkohol (FL., *M.* 26, 1072; Po., V., *G.* 38 I, 523). Entsteht beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in absol. Alkohol (PAAL, BODEWIG, *B.* 25, 2899, 2902; FL.; vgl. auch Po., V.), neben 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 136) (FL.) und N-Phenyl-N-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (Pa., B.; FL.). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig), orangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 128° (Pa., B.; Po., V.). 126° (FL.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht löslich in Benzol und Essigester (Pa., B.; Po., V.).

2-Nitro-benzaldehyd-[[4-brom-phenyl]-(2-nitro-benzyl)-hydrazon]  $C_{20}H_{15}O_4N_4Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus N-[4-Brom-phenyl]-N-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (s. o.) und 2-Nitro-benzaldehyd beim Erhitzen in alkoh. Lösung (FL., *M.* 26, 1084). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 167° (korr.).

Benzal-bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin, Benzaldehyd-[bis-(2-nitro-benzyl)-hydrazon]  $C_{22}H_{19}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N,N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (s. o.) und Benzaldehyd auf dem Wasserbade (BUSCH, WEISS, *B.* 33,

2707). — Gelbe Säulchen (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Äther. — Spaltet beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Benzaldehyd ab.

**N'-Formyl-N-phenyl-N-[2-nitro-benzyl]-hydrazin**,  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -[2-nitro-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (S. 544) beim Kochen mit überschüssiger konzentrierter Ameisensäure (PAAL, BODEWIG, *B.* 35, 2900). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in Essigester, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

**N'-Formyl-N,N-bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin**  $C_{15}H_{15}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Beim Kochen von N,N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (S. 545) mit Ameisensäure (BUSCH, WEISS, *B.* 33, 2707). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Äther, Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

**N,N'-Diacetyl-N,N-bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin**  $C_{18}H_{15}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus N,N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin und Essigsäureanhydrid (B., W., *B.* 33, 2707). — Gelbliche Prismen. F: 125—126°.

**1.1-Bis-[2-nitro-benzyl]-semicarbazid**  $C_{15}H_{15}O_5N_5 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid mit 3 Mol.-Gew. Semicarbazid in Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (B., W., *B.* 33, 2711). — Farblose Prismen (aus Eisessig + wenig Wasser). F: 234°. Löslich in siedendem Eisessig, sonst sehr wenig löslich.

**N-Phenyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydrazin**,  $\alpha$ -[4-Nitro-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{13}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben geringen Mengen 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) und 4-Nitro-benzaldehyd-[phenyl-(4-nitro-benzyl)-hydrazon] (s. u.) beim 4-stdg. Kochen von 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) und Phenylhydrazin in Alkohol; man gießt das Produkt in essigsäurehaltiges Wasser, nimmt mit Äther auf und fällt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die trockne ätherische Lösung das Hydrochlorid des N-Phenyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydrazins (FLASCHNER, *M.* 26, 1077). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 95° (korr.). —  $C_{13}H_{13}O_2N_3 + HCl$ . Weiße quadratische Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 198° (korr.). Mäßig löslich in warmem Wasser unter teilweiser Hydrolyse.

**N-[4-Brom-phenyl]-N-[4-nitro-benzyl]-hydrazin**,  $\alpha$ -[4-Nitro-benzyl]-4-brom-phenylhydrazin  $C_{13}H_{12}O_2N_3Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Entsteht neben 4-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (S. 437) und geringen Mengen 4-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenyl]-(4-nitro-benzyl)-hydrazon] (s. u.) aus 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid und 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin (S. 434) in alkoh. Lösung; man gießt in Wasser und entfernt die Nebenprodukte durch Ausäthern (FLASCHNER, *M.* 26, 1085). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 144° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol. — Hydrochlorid. Weiße Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 217°.

**N,N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin**  $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid und überschüssiger 50%iger wäßriger Hydrazinhydratlösung bei 24-stdg. Stehen in alkoh. Lösung (BUSCH, WEISS, *B.* 33, 2710). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig und warmem Benzol, schwer in Alkohol und Äther. — Wird von Quecksilberoxyd in Chloroform in 4,4'-Dinitro-dibenzyl (Bd. V, S. 604) übergeführt. — Hydrochlorid. Gelbliche Nadelchen (aus Alkohol). F: 242°.

**4-Nitro-benzaldehyd-[phenyl-(4-nitro-benzyl)-hydrazon]**  $C_{20}H_{16}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus N-Phenyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydrazin (s. o.) und 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung beim Erwärmen (FLASCHNER, *M.* 26, 1079). Entsteht in geringer Menge aus 4-Nitro-benzylchlorid und Phenylhydrazin beim 4-stdg. Kochen der alkoh. Lösung, neben N-Phenyl-N-[4-nitro-benzyl]-hydrazin und 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 137) (FL., *M.* 26, 1077). — Gelbe nadelförmige Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 132° (korr.).

**4-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenyl]-(4-nitro-benzyl)-hydrazon]**  $C_{20}H_{15}O_4N_4Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus N-[4-Brom-phenyl]-N-[4-nitro-benzyl]-hydrazin (s. o.) und 4-Nitro-benzaldehyd (FL., *M.* 26, 1085). Entsteht in geringer Menge aus 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid und 2 Mol.-Gew. 4-Brom-phenylhydrazin in alkoh. Lösung, neben N-[4-Brom-phenyl]-N-[4-nitro-benzyl]-hydrazin und 4-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (S. 437) (FL., *M.* 26, 1085). — Ziegelrote Prismen (aus Eisessig). F: 182—183° (korr.).

**Benzaldehyd-bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin**, Benzaldehyd-[bis-(4-nitro-benzyl)-hydrazon]  $C_{21}H_{16}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N,N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin und Benzaldehyd (BUSCH, WEISS, *B.* 33, 2710). — Gelbe Säulen (aus Alkohol).

F: 170°. Leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther und Alkohol.

**2-Nitro-benzaldehyd-[bis-(4-nitro-benzyl)-hydrazon]**  $C_{21}H_{17}O_6N_5 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin und 2-Nitro-benzaldehyd (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 22, 439). — F: 120°.

**p-Toluylaldehyd-[bis-(4-nitro-benzyl)-hydrazon]**  $C_{22}H_{20}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin und p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) (v. E., BL., *R.* 22, 439). — F: 163°.

**Salicylal-bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin, Salicylaldehyd-[bis-(4-nitro-benzyl)-hydrazon]**  $C_{21}H_{18}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (v. E., BL., *R.* 22, 439). — F: 183°.

**[d-Glykose]-[bis-(4-nitro-benzyl)-hydrazon]**  $C_{20}H_{24}O_9N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin und d-Glykose (Bd. I, S. 879) (v. E., BL., *R.* 22, 439). — F: 142°.

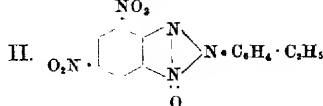
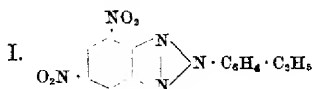
**[d-Galaktose]-[bis-(4-nitro-benzyl)-hydrazon]**  $C_{20}H_{24}O_9N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin und d-Galaktose (Bd. I, S. 909) (v. E., BL., *R.* 22, 439). — F: 153°.

**[d-Fructose]-[bis-(4-nitro-benzyl)-hydrazon]**  $C_{20}H_{24}O_9N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : C(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-hydrazin und d-Fructose (Bd. I, S. 918) (v. E., BL., *R.* 22, 439). — F: 112°.

### 3. Hydrazine $C_8H_{12}N_2$ .

1. **4-Hydrazino-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man diazotiert 4-Amino-1-äthyl-benzol (4-Äthyl-anilin, Bd. XII, S. 1090) in salzsaurer Lösung, versetzt die Diazoniumsalzlösung mit frisch bereiteter Natriumsulfitlösung, reduziert das erhaltene Natriumsalz der 1-Äthyl-benzol-diazosulfonsäure-(4) mit Zinkstaub und Eisessig und zersetzt das hierbei entstehende [4-äthyl-phenylhydrazin]-β-sulfonsäure Natrium in wäßr. Lösung mit Salzsäure; aus dem salzsauren Salz macht man die Base mit Ammoniak frei (WILLGERODT, HARTER, *J. pr.* [2] 71, 410). — Unbeständige Blättchen. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. —  $C_8H_{12}N_2 + HCl$ . Weiße Blättchen. F: 200°. Löslich in Wasser und Eisessig, unlöslich in Äther. —  $C_8H_{12}N_2 + H_2SO_4$ . Rötlichweiße Blättchen (aus Wasser). F: 180°. — Pikrat  $C_8H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 122°. —  $2 C_8H_{12}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Rötliches Pulver.

**N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-N'-[4-äthyl-phenyl]-hydrazin, 2',4',6'-Trinitro-4-äthyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{13}O_6N_5 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . *B.* Beim Schütteln der alkoh. Lösung von 1,9 g Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und 1,04 g 4-Äthyl-phenylhydrazin (W., H., *J. pr.* [2] 71, 412). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in Alkohol,



Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Alkohol oder mit Kaliumjodid und Eisessig 2-[4-Äthyl-phenyl]-4.6-dinitro-benzotriazol (Formel I) (Syst. No. 3803). Beim Kochen mit Eisessig entsteht dessen N-Oxyd (Formel II).

**Benzal-4-äthyl-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[4-äthyl-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Äthyl-phenylhydrazin und Benzaldehyd in Eisessig (W., H., *J. pr.* [2] 71, 411). — Weißer flockiger Niederschlag. F: 78°.

**p-Toluylaldehyd-[4-äthyl-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{18}N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von p-Toluylaldehyd und 4-Äthyl-phenylhydrazin in Eisessig (W., H., *J. pr.* [2] 71, 412). — Gelbe Nadeln. F: 175°.

### 2. 3-Hydrazino-1,2-dimethyl-benzol, 3-Hydrazino-o-xylol, 2,3-Dimethyl-phenylhydrazin

$C_8H_{12}N_2$ , s. nebenstehende Formel.   
N.N'-Bis-[2,3-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 2,3,2',3'-Tetramethyl-hydrazobenzol, 3,3'-Hydrazo-o-xylol  $C_{16}H_{20}N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2$ . *B.* Man trägt allmählich 25 g Zinkstaub in ein erhitztes Gemisch aus 20 g 3-Nitro-o-xylol (Bd. V, S. 367), 20 g 32%iger Natronlauge und 100 ccm Alkohol ein, kocht, bis die Lösung

blaßgelb geworden ist, filtriert heiß und läßt bei Luftabschluß erkalten (NOELTING, STRICKER, *B.* **21**, 3139). — Farblose Nadeln. F: 149—150° (BAMBERGER, *B.* **59** [1926], 428), 139—141° (N., Str.). Löslich in den gebräuchlichen Mitteln (N., Str.). Oxydiert sich sehr leicht an der Luft (N., Str.). Einw. von Salzsäure: N., Str.

**2.3-Dimethyl-p-chinon-imid-[2.3-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : NH$ . Vgl. hierzu 4-Amino-2.3.2'.3'-tetramethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2174.

**3. 4-Hydrazino-1.2-dimethyl-benzol, 4-Hydrazino-o-xylol, 3.4-Dimethyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2$ , s. nebenstehende Formel.

**N.N'-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 3.4.3'.4'-Tetramethyl-hydrazobenzol, 4.4'-Hydrazo-o-xylol**  $C_{16}H_{20}N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2$ . *B.* Man behandelt 4-Nitro-o-xylol (Bd. V, S. 368) in Alkohol mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung (NOELTING, STRICKER, *B.* **21**, 3141). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114° (BAMBERGER, *B.* **59** [1926], 428), 106—107° (NOE., Str.). — Ziemlich beständig an der Luft; wird durch Salzsäure schwer angegriffen (NOE., Str.).

**4-Methyl-o-chinon-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 6'-Oxy-3.4.3'-trimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3 \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**4.5-Dimethyl-o-chinon-imid-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : NH$ . Vgl. hierzu 6-Amino-3.4.3'.4'-tetramethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2174.

**4. 2-Hydrazino-1.3-dimethyl-benzol, 2-Hydrazino-m-xylol, 2.6-Dimethyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert vic.-m-Xylidin (Bd. XII, S. 1107) in Salzsäure und reduziert es in das Natriumsalz der m-Xylol-diazosulfonsäure-(2) über, behandelt dieses mit Zinkstaub und Essigsäure und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (BUSCH, *B.* **32**, 1012). — Nadeln (aus niedrigsiedendem Ligroin). Schmilzt nicht ganz scharf bei 46°. Ziemlich leicht löslich in Ligroin. Wenig beständig. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

**3-Nitro-benzaldehyd-[2.6-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2.6-Dimethyl-phenylhydrazin und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (*B.*, *B.* **32**, 1012). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 119—120°. Sehr leicht löslich.

**2.6-Dimethyl-p-chinon-imid-(1)-[2.6-dimethyl-phenylhydrazon]-(4)**  $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : NH$ . Vgl. hierzu 4'-Amino-2.6.3'.5'-tetramethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2174.

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-[2.6-dimethyl-phenylhydrazon]**, Benzoylsalicylaldehyd-[2.6-dimethyl-phenylhydrazon]  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) und 2.6-Dimethyl-phenylhydrazin in Alkohol bei höchstens 30° (AUWERS, *A.* **365**, 315, 337). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 100°. Im allgemeinen leicht löslich; mäßig löslich in Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. — Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in Salicylaldehyd-[benzoyl-(2.6-dimethyl-phenyl)-hydrazon] (s. u.) um.

**Salicylaldehyd-[benzoyl-(2.6-dimethyl-phenyl)-hydrazon]**  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen von Benzoylsalicylaldehyd-[2.6-dimethyl-phenylhydrazon] (s. o.) mit Eisessig (*AU.*, *A.* **365**, 316, 337). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 179°. Ziemlich leicht löslich außer in Petroläther. In fein verteiltem Zustand leicht löslich in verd. Natronlauge.

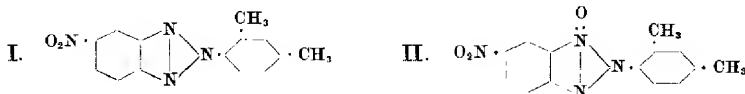
**4-Phenyl-2-[2.6-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* In geringer Menge neben 4-Phenyl-1-[2.6-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid aus 2.6-Dimethyl-phenylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol bei Gegenwart von Essigsäure bei niedriger Temperatur (BUSCH, Privatmitteilung). — Nadelchen. Schmilzt gegen 145°.

**4-Phenyl-1-[2.6-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2.6-Dimethyl-phenylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) (BUSCH, *B.* **32**, 1012; *B.*, Privatmitteilung). — Nadeln. F: 181—182° (Zers.). Fast unlöslich in Äther und Benzol; sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig.

5. **4-Hydrazino-1,3-dimethyl-benzol, 4-Hydrazino-m-xylol, 2,4-Dimethyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert asymm.-m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) in Salzsäure und reduziert das entstandene m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Kühlung (WILLGERODT, KLEIN, *J. pr.* [2] 60, 102; vgl. KLAUBER, *M.* 11, 283). — Weiße krystallinische Blätter; Nadeln (aus Äther). *F.*: 85° (KLAU., *M.* 11, 285). Zersetzt sich beim Liegen an der Luft (KLAU., *M.* 11, 285; W., KLEIN), ebenso bei der Destillation im Kohlendioxyd-Strom (KLAU., *M.* 11, 285). — Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol (KLAU., *M.* 11, 285). Die Lösung in Benzol wird beim Stehen oder Kochen tiefgrün  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \begin{matrix} \diagup N=C \cdot CH_3 \\ \diagdown C=C \\ O \quad CO-CH \end{matrix}$  (KLAU., *M.* 12, 211). — Gibt beim Erhitzen mit Acetessigsäure-äthylester die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4547) (KLAU., *M.* 12, 213). —  $C_8H_{12}N_2 + HCl + 2H_2O$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 183°; leicht löslich in Wasser (KLAU., *M.* 12, 212).

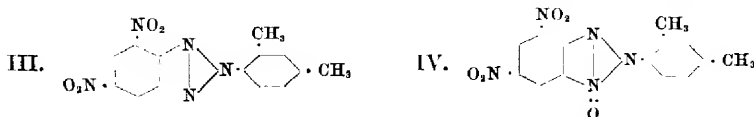
**N-Phenyl-N'-[2,4-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 2,4-Dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Reduktion von 2,4-Dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2098) mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung (JACOBSON, *B.* 28, 2558; BAMBERGER, REBER, *B.* 40, 2270). — Farblose Nadeln (aus siedendem Ligroin). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 99,5–100° (B., R.). Schwer löslich in kaltem Ligroin, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Ligroin und kaltem Benzol und Äther (B., R.).

**N-[2,4-Dinitro-phenyl]-N'-[2,4-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 2',4'-Dinitro-2,4-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . *B.* Aus 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und 2,4-Dimethyl-phenylhydrazin in heißem Alkohol



(WILLGERODT, KLEIN, *J. pr.* [2] 60, 109). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 179°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln. — Gibt beim Kochen mit Jodkalium und Eisessig 2-[2,4-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-benzotriazol (Formel I) (Syst. No. 3803), beim Kochen mit Eisessig allein entsteht dessen N-Oxyd (Formel II).

**N-[2,4,6-Trinitro-phenyl]-N'-[2,4-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 2',4',6'-Trinitro-2,4-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{13}O_6N_5 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . *B.* Aus 2,4-Dimethyl-phenylhydrazin und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in kaltem Alkohol (W., KL., *J. pr.* [2] 60, 103). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 160°. Leicht löslich in den meisten



organischen Mitteln. — Gibt mit Alkohol bei 140–150° oder mit Jodkalium in siedendem Eisessig 2-[2,4-Dimethyl-phenyl]-4,6-dinitro-benzotriazol (Formel III) (Syst. No. 3803); wird beim Kochen mit Eisessig in dessen N-Oxyd (Formel IV) übergeführt.

**N,N'-Bis-[2,4-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 2,4,2',4'-Tetramethyl-hydrazobenzol, 4,4'-Hydrazo-m-xylol**  $C_{16}H_{20}N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2$ . *B.* Man erhitzt 30 g 4-Nitro-m-xylol (Bd. V, S. 378) mit 30 g 32%iger Natronlauge, 40 g Zinkstaub und 250 g Alkohol bis zur Entfärbung (NOELTING, STRICKER, *B.* 21, 3141). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 125–126° (BAMBERGER, *B.* 59 [1926], 428), 120–122° (N., Str.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure wesentlich in 2,4,2',4'-Tetramethyl-azobenzol (Syst. No. 2098) und asymm.-m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) (N., Str.).

**p-Chinon-mono-[2,4-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{11}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 4'-Oxy-2,4-dimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

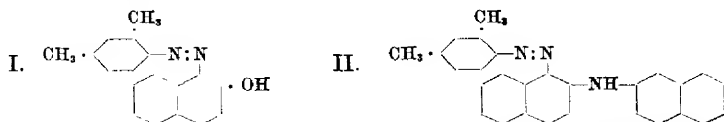
**4-Methyl-o-chinon-[2,4-dimethyl-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 6'-Oxy-2,4,3'-trimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**3,5-Dimethyl-o-chinon-imid-(2)-[2,4-dimethyl-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH$ . Vgl. hierzu 2'-Amino-2,4,3',5'-tetramethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2174.

**3.5-Dimethyl-o-chinon-sulfohydrazon-(2)-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]-(1)**  
 $C_{16}H_{20}O_3N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : N \cdot NH \cdot SO_3H$ . Vgl. hierzu 2'-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-2.4.3'.5'-tetramethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ , Syst. No. 2188.

**2.5-Dimethyl-p-chinon-imid-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{16}N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)_2 : NH$ . Vgl. hierzu 4'-Amino-2.4.2'.5'-tetramethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2174.

**Naphthochinon-(1.2)-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{18}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu m-Xylol-<4 azo 1>-naphthol-(2) (Formel I), Syst. No. 2120.



**Naphthochinon-(1.2)-[ $\beta$ -naphthylimid]-(2)-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]-(1)**  
 $C_{26}H_{22}N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : N : C_{10}H_7$ . Vgl. hierzu m-Xylol-<4 azo 1>-[di-naphthyl-(2)-amin] (Formel II), Syst. No. 2181.

**Oxy-chinon-mono-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{15}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu 2'.4'-Dioxy-2.4-dimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**Dinitro-oxy-chinon-imid-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H(NO_2)_2(OH) : NH$ . Vgl. hierzu 2'.6'- oder 4'.6'-Dinitro-3'-oxy-4' oder 2'-amino-2.4-dimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H(NO_2)_2(OH) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2185.

**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{16}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu 6'-Oxy-5'-methoxy-2.4-dimethyl-3'-allyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**4-Methyl-1-[2.4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{10}H_{15}N_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin (S. 549) und Methylsenföhl (Bd. IV, S. 77) in Alkohol (MARCKWALD, B. 32, 1085). — F: 179—180°.

**4-Phenyl-1-[2.4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin und Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) (M., B. 32, 1085). — F: 149°.

**Kohlensäure-oxim-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_9H_{11}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu [2.4-Dimethyl-benzolazo]-formaldoxim  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot OH$ , Syst. No. 2098.

**[ $\alpha$ -(2.4-Dimethyl-phenyl)-hydrazino]-essigsäure**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben [ $\beta$ -(2.4-Dimethyl-phenyl)-hydrazino]-essigsäure (s. u.) beim Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure, 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin und Pottasche unter Zusatz von Wasser im Wasserbad; beim Erwärmen des Reaktionsproduktes mit wäbr. Oxalsäurelösung bleibt [ $\beta$ -(2.4-Dimethyl-phenyl)-hydrazino]-essigsäure ungelöst; [ $\alpha$ -(2.4-Dimethyl-phenyl)-hydrazino]-essigsäure geht in Lösung und wird aus dieser durch Natriumacetat gefällt (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, J. pr. [2] 75, 126). — Blättchen. F: 178°. — Wird durch FEHLINGSche Lösung unter Stickstoffentwicklung oxydiert.

**[ $\beta$ -(3-Nitro-benzal)- $\alpha$ -(2.4-dimethyl-phenyl)-hydrazino]-essigsäure**  $C_{17}H_{17}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Beim Erwärmen von [ $\alpha$ -(2.4-Dimethyl-phenyl)-hydrazino]-essigsäure (s. o.), suspendiert in wenig Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. 3-Nitrobenzaldehyd (B., M., J. pr. [2] 75, 127). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien.

**[ $\beta$ -(2.4-Dimethyl-phenyl)-hydrazino]-essigsäure**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. s. bei [ $\alpha$ -(2.4-Dimethyl-phenyl)-hydrazino]-essigsäure (s. o.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 162—163° (B., M., J. pr. [2] 75, 126).

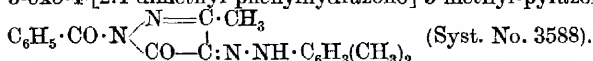
**2.4-Dimethyl-phenylhydrazon des Glyoxylsäure-amids**  $C_{10}H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Kochen von Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] (S. 551) mit überschüssiger wäbriger Kalilauge (WEISSBACH, J. pr. [2] 67, 410). — Schwach gelbliche Blättchen. F: 184°. — Gibt mit salpetriger Säure in Eisessig das N-Nitroso-2.4-dimethyl-phenylhydrazon des Glyoxylsäure-amids (S. 552).

**2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-methylester-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]**  
**( $\alpha$ -[2.4-Dimethyl-benzolazo]-2.4-dinitro-phenylessigsäure-methylester)**  $C_{17}H_{16}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäure-methylester (Bd. IX, S. 459) und m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) in wäbrig-alkoholischer Lösung bei

Gegenwart von Natriumacetat (HAUSSKNECHT, *B.* 22, 326; vgl. A. MEYER, *B.* 21, 1307). — Dunkelrote Nadelchen. F: 159°; unlöslich in wäbr. Alkalien (H.).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester** ([2.4-Dimethyl-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester)  $C_{14}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 632) und m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, SCHAUB, *B.* 41, 2362). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Löslich in den meisten organischen Mitteln. Unverändert löslich in kalter Natronlauge.

**$\alpha$ -[2.4-Dimethyl-phenylhydrazono]- $\beta$ -benzoylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{21}H_{24}O_5N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester (s. o.) und Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) in essigsaurer Lösung in der Kälte (B., SCH., *B.* 41, 2362). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 145–149° (Zers.). — Liefert bei längerem Kochen mit Alkohol 1-Benzoyl-5-oxo-4-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin



**Mesoxalsäure-dimethylester - [2.4-dimethyl-phenylhydrazon]** ([2.4-Dimethyl-benzolazo]-malonsäure-dimethylester)  $C_{13}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Malonsäuredimethylester (Bd. II, S. 572) und m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFFER, *B.* 37, 4179). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]** ([2.4-Dimethyl-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)  $C_{13}H_{15}O_3N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind.

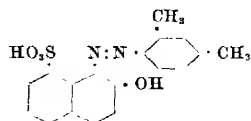
a) Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268). *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) mit Natriumacetat und m-Xylol-diazoniumchlorid-(4), führt das Reaktionsprodukt in das Kaliumsalz über und zersetzt dieses in wäbr. Lösung durch überschüssige Mineralsäure oder Essigsäure (KRÜCKENBERG, *J. pr.* [2] 49, 323, 347). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 74–75° (K.). 100 Tle. der gesättigten Lösung in Benzol enthalten bei 18° 25,0 Tle. Ester; sehr leicht löslich in kaltem Alkohol; geht beim Erhitzen mit Alkohol zum Sieden in die  $\beta$ -Form über (K.). Liefert mit Acetylchlorid kein Acetylprodukt, sondern die  $\beta$ -Form (WEISSBACH, *J. pr.* [2] 67, 408).

b) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man kuppelt m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) mit Cyanessigsäure-äthylester in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, führt das Reaktionsprodukt in das Kaliumsalz über und zersetzt dieses in wäbr. Lösung mit Kohlendioxyd (K., *J. pr.* [2] 49, 347). Beim Erhitzen der  $\alpha$ -Form mit Alkohol zum Sieden (K.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 166°. 100 Tle. der gesättigten Benzollösung enthalten bei 18° 3,61 Tle. Ester.

**3-Methyl-6-isopropyl-o-chinon-sulfonsäure-(4) - [2.4-dimethyl-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{15}H_{22}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{l} \swarrow C(CH_3)=C(SO_3H) \\ \searrow CO \cdot \dot{C}[CH(CH_3)_2] \end{array} CH$ . Vgl. hierzu 6'-Oxy-2.4.2'-trimethyl-5'-isopropyl-azobenzol-sulfonsäure-(3')  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_4(CH_2)[CH(CH_3)_2](SO_3H) \cdot OH$ , Syst. No. 2158.

**Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(8) - [2.4-dimethyl-phenylhydrazon]-(1)**

$C_{18}H_{16}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(SO_3H) : O$ . Vgl. hierzu m-Xylol-4-azo-1-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2160).



**4-Dimethylamino-o-chinon - [2.4-dimethyl-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{16}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3[N(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu 2'-Oxy-4'-dimethylamino-2.4-dimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2185.

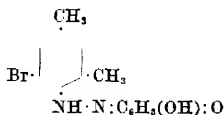
**Chlor-amino-chinon-imid - [2.4-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{15}N_3Cl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3Cl(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 5'-Chlor-2'.4'-diamino-2.4-dimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3Cl(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure**  $C_8H_{12}O_3N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Man diazotiert asym. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) in Salzsäure mit Natriumnitrit, trägt die Diazoniumchloridlösung in Natriumsulfidlösung ein, erwärmt bis zur Lösung des entstandenen Niederschlags und gibt Zinkstaub und Essigsäure zur Lösung bis zur Entfärbung; die filtrierte Lösung liefert beim Eindampfen das Natriumsalz (KLAUBER, *M.* 11, 283). —  $NaC_8H_{11}O_3N_2S + \frac{1}{2} H_2O$ . Blätter. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei 250° (K.).



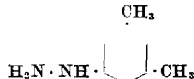
**N-Nitroso-2.4-dimethyl-phenylhydrazon** des Glyoxylsäure-amids  $C_{10}H_{12}O_2N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man leitet salpetrige Säure in eine Lösung des 2.4-Dimethyl-phenylhydrazons des Glyoxylsäure-amids (S. 550) in Eisessig (WEISSBACH, *J. pr.* [2] 67, 411, 412).

**Oxy-chinon-mono-[6-brom-2.4-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 6-Brom-2'.4'-dioxy-2.4-dimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_2Br \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.



**5-Oxy-3-methyl-o-chinon-[6-brom-2.4-dimethyl-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{15}H_{15}O_2N_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3)(OH) : O$ . Vgl. hierzu 6-Brom-4'.6'-dioxy-2.4.2'-trimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_2Br \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**6. 5-Hydrazino-1.3-dimethyl-benzol. 5-Hydrazino-m-xylol. 3.5-Dimethyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2$ , s. nebenstehende Formel.



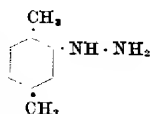
**N,N'-Bis-[3.5-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-hydrazobenzol, 5.5'-Hydrazo-m-xylol**  $C_{16}H_{20}N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH-]_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 10 g 5-Nitro-m-xylol (Bd. V, S. 378) mit 15 g Zinkstaub und einer Lösung von 3 g Ätznatron in 50 cem Alkohol (NOELTING, STRICKER, *B.* 21, 3142). Durch Reduktion von 3.5.3'.5'-Tetramethyl-azobenzol (Syst. No. 2098) mit Schwefelammonium (N., St.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft. Einw. von Salzsäure: N., St.

**2.6-Dimethyl-p-chinon-imid-(4)-[3.5-dimethyl-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3)_2 : NH$ . Vgl. hierzu 4-Amino-2.6.3'.5'-tetramethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2174.

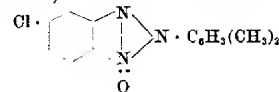
**Dioxy-chinon-mono-[3.5-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH)_2 : O$ . Vgl. hierzu 2'.4'.6'-Trioxy-3.5-dimethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_2(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

**4.6-Bis-[3.5-dimethyl-phenylhydrazon] des Cyclohexen-(1)-ol-(1)-tetrons-(3.4.5.6)**  $C_{22}H_{22}O_4N_4 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : ]_2 C_6H(OH)(:O)_2$ . Vgl. hierzu Bis-[3.5-dimethyl-benzol-azo]-phloroglucin  $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N]_2 C_6H(OH)_3$ , Syst. No. 2131.

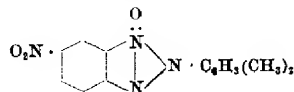
**7. 2-Hydrazino-1.4-dimethyl-benzol, es-Hydrazino-p-xylol, 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert p-Xylidin (Bd. XII, S. 1135) in Salzsäure mit Natriumnitrit, fügt zu der Diazoniumsalzlösung Natriumsulfit, versetzt die heiße Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure bis zur Entfärbung und zersetzt das entstandene Natriumsalz der N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure in wäßr. Lösung mit Salzsäure (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] 71, 398; PLANCHER, CARAVAGGI, *R. A. L.* [5] 14 I, 158). — Farblose Nadeln. F: 74° (P., C.), 78° (W., L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln (W., L.). Mit Wasserdampf flüchtig (P., C.). Zersetzt sich an Luft und Licht (W., L.). —  $C_8H_{12}N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Wasser), auch Schuppen. F: 206° (P., C.), 212° (W., L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst sehr wenig löslich (W., L.). —  $C_8H_{12}N_2 + HNO_3$ . Schüppchen (aus Wasser und Alkohol) (W., L.). —  $C_8H_{12}N_2 + H_2SO_4$ . Krystalle (aus Alkohol) (W., L.). —  $2 C_8H_{12}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbes Pulver (W., L.).



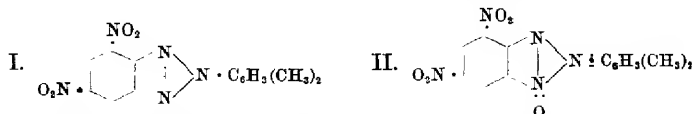
**N-[5-Chlor-2-nitro-phenyl]-N'-[2.5-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 5'-Chlor-2'-nitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ . *B.* Aus 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin und 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 262) (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] 71, 407). — Gelblichrote Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol. — Gibt beim Kochen mit Eisessig das N-Oxyd des 2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-5-chlor-benzotriazols der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3803).



**N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-[2.5-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 2'.4'-Dinitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . *B.* Aus 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in siedender alkoholischer Lösung (W., L., *J. pr.* [2] 71, 403). — Gelbe Nadelchen. F: 190°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solvenzien. — Beim Kochen mit Eisessig entsteht das N-Oxyd des 2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-benzotriazols der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3803).



**N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-N'-[2.5-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 2'.4'.6'-Trinitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{13}O_6N_5 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . *B.* Beim Eingießen einer alkoh. Lösung von 1 g 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin in die alkoh. Lösung von 1,8 g Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) (W., L., *J. pr.* [2] 71, 400). — Gelbrote Nadelchen



(aus Alkohol). *F.*: 169°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol Chloroform und Aceton. — Beim Erhitzen mit Alkohol im Druckrohr auf 120° oder beim Kochen mit Kaliumjodid und Eisessig entsteht 2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benzotriazol (Formel I) (Syst. No. 3803), beim Kochen mit Eisessig allein dessen N-Oxyd (Formel II) (Syst. No. 3803).

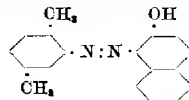
**N,N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-hydrazin, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-hydrazobenzol, 2.2'-Hydrazo-p-xylole**  $C_{16}H_{20}N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2$ . *B.* Beim Kochen von 30 g eso-Nitro-p-xylole (Bd. V, S. 387) mit 25 g 32%iger Natronlauge, 45 g Zinkstaub und 250 ccm Alkohol (NOELTING, STRICKER, *B.* 21, 3143). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 145°. — Ziemlich luftbeständig. — Einw. von Salzsäure: N., St.

**Benzal-2.5-dimethyl-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin und Benzaldehyd in Eisessig (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] 71, 400). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 110°.

**Benzophenon-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{21}H_{20}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N \cdot C(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Benzophenon und 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin in Eisessig bei kurzem Erhitzen (W., L., *J. pr.* [2] 71, 400). — Helles mikrokristallinisches Pulver. *F.*: 103°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**2.5-Dimethyl-p-chinon-imid-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH$ . Vgl. hierzu 4-Amino-2.5.2'.5'-tetramethyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2174.

**Naphthochinon-(1.2)-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{18}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N \cdot C_{10}H_6 \cdot O$ . Vgl. hierzu p-Xylole-<2 azo 1>-naphthol-(2) s. nebenstehende Formel, Syst. No. 2120.



**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot O$ . Vgl. hierzu 6'-Oxy-5'-methoxy-2.5-dimethyl-3'-allyl-azobenzol  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

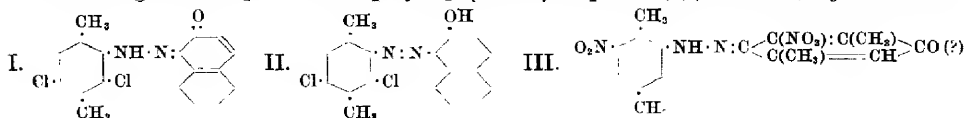
**N'-Acetyl-N-[2.5-dimethyl-phenyl]-hydrazin**  $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Versetzen einer äther. Lösung von 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin mit einer Lösung von Acetylchlorid in Äther (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] 71, 408). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 196°. Unlöslich in Äther, löslich in Chloroform und Eisessig.

**N-Benzoyl-N-[2.5-dimethyl-phenyl]-hydrazin**  $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Vermischen der äther. Lösungen von 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid (W., L., *J. pr.* [2] 71, 409). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 181°. Unlöslich in Äther, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**Brenztraubensäure-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsaurem 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin und Brenztraubensäure in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (PLANCHER, CARAVAGGI, *R. A. L.* [5] 14 I, 159). — Hellgelber Niederschlag. *F.*: 164° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid 4.7-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254).

**Brenztraubensäureäthylester-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 10 g des Brenztraubensäure-2.5-dimethyl-phenylhydrazons (s. o.) mit 90 ccm absol. Alkohol und 10 g konz. Schwefelsäure (P., C., *R. A. L.* [5] 14 I, 159). — Gelbe Krystallmasse (aus Alkohol). *F.*: 50°. Wurde nicht ganz rein erhalten.

**Naphthochinon-(1.2)-[4.6-dichlor-2.5-dimethyl-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{18}H_{14}ON_2Cl_2$ , Formel I. Vgl. hierzu [3.5-Dichlor-p-xylole]-<2 azo 1>-naphthol-(2) (Formel II), Syst. No. 2120.



**3-Nitro-2.5-dimethyl-p-ehinon-[3-nitro-2.5-dimethyl-phenylhydrazon]-(4) (?)**  
 $C_{16}H_{16}O_5N_4$  (Formel III auf S. 553). Vgl. hierzu 6.3'-Dinitro-4-oxo-2.5.2'.5'-tetramethyl-azobenzol (?)  $(CH_3)_2C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H(CH_3)_2(NO_2) \cdot OH$  (?), Syst. No. 2114.

**8. 1'-Hydrazino-1.4-dimethyl-benzol,  $\omega$ -Hydrazino-p-xylol, p-Tolubenzylhydrazin**  $C_8H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man versetzt p-Toluylaldehyd-p-tolubenzylhydrazon (s. u.) mit verd. Salzsäure, destilliert mit Wasserdampf und dampft die zurückbleibende Lösung im Vakuum ein (CURTIUS, PROFFE, *J. pr.* [2] 62, 107; C., SPRENGER, *J. pr.* [2] 62, 108). — Strahlig krystallinische Masse. F: ca. 40–41°;  $Kp_{18}$ : 135°; zersetzt sich an der Luft (C., S.). Beim Vermischen der konzentriert-wäßrigen Lösungen von salzsaurem p-Tolubenzylhydrazin und Natriumnitrit unter Eiskühlung erhält man N-Nitroso-N-p-tolubenzylhydrazin (C., B. 33, 2561). —  $C_8H_{12}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 152° (C., P.). — Pikrat  $C_8H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 144° (Zers.) (C., S.).

**N,N'-Di-p-tolubenzylhydrazin**  $C_{16}H_{20}N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH-]_2$ . *B.* Aus p-Toluylaldehyd-p-tolubenzylhydrazon (s. u.) durch Natriumamalgam in Alkohol (CURTIUS, PROFFE, *J. pr.* [2] 62, 105). Durch Reduktion von p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 299) mit überschüssigem Natriumamalgam und Alkohol (C., P.). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 67°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol. — Zersetzt sich leicht. Liefert in eisessigsaurer Lösung mit Natriumnitrit das N-Nitroso-N'-[4-methyl-benzal]-N-p-tolubenzylhydrazin (S. 555). Mit Quecksilberoxyd in alkoh. Lösung erhält man p-Toluylaldehyd. —  $C_{16}H_{20}N_2 + HCl$ . Nadeln. F: 236°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in ca. 3000 Thn. siedendem Wasser.

**Chloral-p-tolubenzylhydrazon**  $C_{10}H_{11}N_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CCl_3$ . Mikroskopische Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 88° (CURTIUS, SPRENGER, *J. pr.* [2] 62, 109).

**p-Toluylaldehyd-p-tolubenzylhydrazon**  $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 299) beim Kochen mit dem Anderthalbfachen der theoretisch nötigen Menge Natriumamalgam in Alkohol (CURTIUS, PROFFE, *J. pr.* [2] 62, 103). Aus p-Tolubenzylhydrazin und p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) in Gegenwart von Essigsäure (C., P.). Das Pikrat entsteht aus N,N'-Di-p-tolubenzylhydrazin (s. o.) mit Pikrinsäure in alkoh. Lösung (C., P.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in heißem Äther, Benzol und Alkohol. — Pikrat  $C_{16}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

**Salicylal-p-tolubenzylhydrazin, Salicylaldehyd-p-tolubenzylhydrazon**  $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Man schüttelt eine mit Natriumacetat versetzte wäßr. Lösung von salzsaurem p-Tolubenzylhydrazin mit der berechneten Menge Salicylaldehyd (CURTIUS, SPRENGER, *J. pr.* [2] 62, 109). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 105°.

**Anisal-p-tolubenzylhydrazin, Anisaldehyd-p-tolubenzylhydrazon**  $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 112° (C., S., *J. pr.* [2] 62, 109).

**p-Toluylaldehyd-[acetyl-p-tolubenzylhydrazon]**  $C_{18}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt die alkoh. Lösung des p-Toluylaldehyd-p-tolubenzylhydrazons mit Essigsäureanhydrid und dampft auf dem Wasserbade ein (CURTIUS, PROFFE, *J. pr.* [2] 62, 104). — Blättchen (aus Alkohol). F: 95°.

**N,N'-Diacetyl-N,N'-di-p-tolubenzylhydrazin**  $C_{20}H_{21}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)-]_2$ . *B.* Aus salzsaurem N,N'-Di-p-tolubenzylhydrazin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (C., P., *J. pr.* [2] 62, 106). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

**p-Toluylaldehyd-[benzoyl-p-tolubenzylhydrazon]**  $C_{22}H_{22}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf p-Toluylaldehyd-p-tolubenzylhydrazon in Alkohol (C., P., *J. pr.* [2] 62, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130,5°.

**N,N'-Dibenzoyl-N-p-tolubenzylhydrazin**  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus p-Tolubenzylhydrazin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (CURTIUS, SPRENGER, *J. pr.* [2] 62, 110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

**2-p-Tolubenzyl-semicarbazid**  $C_8H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2319, 2325. — *B.* Aus salzsaurem p-Tolubenzylhydrazin und Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) in konzentrierter wäßriger Lösung (CURTIUS, SPRENGER, *J. pr.* [2] 62, 110). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 142° (C., S.).

**4-Phenyl-2-p-tolubenzyl-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2319, 2328. — *B.* Aus salzsaurem p-Tolubenzylhydrazin und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) in konzen-

trierter alkoholischer Lösung bei Zusatz von Natron (CURTIUS, SPRENGER, *J. pr.* [2] 62, 110). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 132—133° (C., S.).

**Brenztraubensäure-p-tolubenzylhydrazon**  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln einer wäßrigen mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsauerm p-Tolubenzylhydrazin mit einer wäßr. Lösung von Brenztraubensäure (CURTIUS, SPRENGER, *J. pr.* [2] 62, 109). — Blätter (aus Alkohol). F: 77—78°.

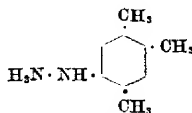
**N-Nitroso-N-p-tolubenzyl-hydrazin**  $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Vermischen der konzentrierten wäßrigen Lösungen von salzsauerm p-Tolubenzylhydrazin und Natriumnitrit unter Eiskühlung (CURTIUS, *B.* 33, 2561). — F: 78°.

**N-Nitroso-N'-[4-methyl-benzyl]-N-p-tolubenzyl-hydrazin, p-Toluylaldehyd-[N-nitroso-p-tolubenzylhydrazon]**  $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Toluylaldehyd-p-tolubenzylhydrazon, gelöst in Alkohol von 0°, beim Zusatz von Natriumnitrit, Eisessig und Wasser (CURTIUS, PROFFE, *J. pr.* [2] 62, 104). Aus N,N'-Di-p-tolubenzyl-hydrazin in eisessigsaurer Lösung mit Natriumnitrit (C., P., *J. pr.* [2] 62, 106). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

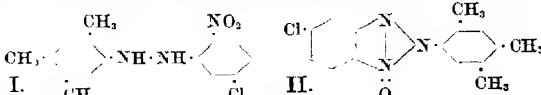
#### 4. Hydrazine $C_9H_{14}N_2$ .

##### 1. 5-Hydrazino-1,2,4-trimethyl-benzol, 5-Hydrazino-pseudocumol, 2,4,5-Trimethyl-phenylhydrazin $C_9H_{14}N_2$ , s. nebenstehende Formel.

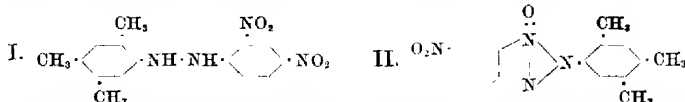
*B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der N-[2,4,5-Trimethyl-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure (S. 557) mit 10 Thn. Wasser; man fällt die Lösung mit  $\frac{1}{3}$  Vol. starker Salzsäure und zerlegt den Niederschlag durch Natronlauge (HALLER, *B.* 18, 91; vgl. WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] 71, 385). — Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 120° (HA.), 125° (W., HE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, etwas schwerer in Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalien (HA.). — Geht beim Behandeln mit Kupfersulfat in siedendem Wasser in Pseudocumol (Bd. V, S. 400) über (HA.).



**N-[5-Chlor-2-nitro-phenyl]-N'-[2,4,5-trimethyl-phenyl]-hydrazin, 5'-Chlor-2'-nitro-2,4,5-trimethyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{16}O_2N_3Cl$ , Formel I. *B.* Aus 2,4,5-Trimethyl-phenylhydrazin und 4-Chlor-1,2-dinitro-benzol in Alkohol unter Kühlung (W., HE., *J. pr.* [2] 71, 395). — Orangegelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 154° unter Zersetzung. — Gibt beim Kochen der Lösung in Eisessig das N-Oxyd des 2-[2,4,5-Trimethyl-phenyl]-5-chlor-benzotriazols (Formel II) (Syst. No. 3803).

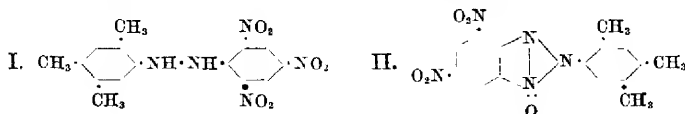


**N-[2,4-Dinitro-phenyl]-N'-[2,4,5-trimethyl-phenyl]-hydrazin, 2',4'-Dinitro-2,4,5-trimethyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{16}O_4N_4$ , Formel I. *B.* Aus 2,4,5-Trimethyl-phenylhydrazin und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol in heißem Alkohol (W., HE., *J. pr.* [2] 71, 390). —



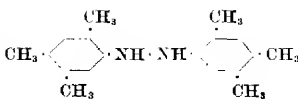
Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 198° unter Zersetzung. Gibt beim Kochen der Lösung in Eisessig das N-Oxyd des 2-[2,4,5-Trimethyl-phenyl]-5-nitro-benzotriazols (Formel II) (Syst. No. 3803).

**N-[2,4,6-Trinitro-phenyl]-N'-[2,4,5-trimethyl-phenyl]-hydrazin, 2',4',6'-Trinitro-2,4,5-trimethyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{13}O_6N_5$ , Formel I. *B.* Aus 2,4,5-Trimethyl-phenylhydrazin und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in alkoh. Lösung (W., HE., *J. pr.* [2] 71, 387). —



Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 157,5° unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Kochen der Lösung in Eisessig das N-Oxyd des 2-[2,4,5-Trimethyl-phenyl]-4,6-dinitro-benzotriazols (Formel II) (Syst. No. 3803).

**N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-hydrazin, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-hydrazobenzol, 5.5'-Hydrazo-pseudocumol**  $C_{18}H_{24}N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 404) mit alkoh. Kali und Zinkstaub (POSPJECHOW, *Ж.* 19, 116; *B.* 20 Ref., 217). — F: 124—125°.



[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-2.4.5-trimethyl-phenylhydrazin  $C_{12}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$  s. u.

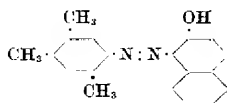
**Benzal-2.4.5-trimethyl-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus salzsaurem 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin und Benzaldehyd (RUHEMANN, *Soc.* 57, 55). — Farbige Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 100°; unbeständig.

**p-Chinon-mono-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 4'-Oxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol  $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

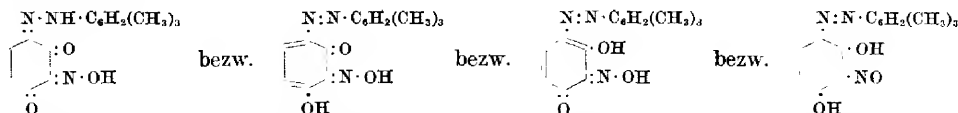
**3.4.6-Trimethyl-o-chinon-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{18}H_{22}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C_6H(CH_3)_3 : O$ . Vgl. hierzu 6-Oxy-2.3.5.2'.4'.5'-hexamethyl-azobenzol  $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N : N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot OH$ , Syst. No. 2115.

**3.4.6-Trimethyl-o-chinon-imid-(1)-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]-(2)**  $C_{18}H_{23}N_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C_6H(CH_3)_3 : NH$ . Vgl. hierzu 6-Amino-2.3.5.2'.4'.5'-hexamethyl-azobenzol  $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N : N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2175.

**Naphthochinon-(1.2)-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]-(1)**  $C_{19}H_{18}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu Pseudocumol- $\langle 5 \text{ azo } 4 \rangle$ -naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel) Syst. No. 2120.



**5-Oxim-3-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6) bzw. Pseudocumol- $\langle 5 \text{ azo } 6 \rangle$ -[3-oxy-o-chinon-oxim-(2)] bzw. Pseudocumol- $\langle 5 \text{ azo } 4 \rangle$ -[3-oxy-o-chinon-oxim-(2)] bzw. Pseudocumol- $\langle 5 \text{ azo } 4 \rangle$ -[2-nitroso-resorcin]**  $C_{15}H_{15}O_3N_3 =$



*B.* Beim Eintragen einer mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit versetzten alkal. Lösung von Pseudocumol-azo-resorcin (Syst. No. 2126) in verd. Schwefelsäure (v. KOSTANECKI, *B.* 21, 3110). — Braune Blättchen (aus Chloroform). Zersetzt sich oberhalb 190°.

**Oxy-chinon-mono-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu 2'.4'-Dioxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol  $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**N'-Acetyl-N-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-hydrazin**  $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid (RUHEMANN, *Soc.* 57, 55) oder Eisessig (WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] 71, 397). — Blättchen (aus Essigsäure). Tafeln (aus Wasser). F: 147° (W., H.), 156—157° (R.). Leicht löslich in Alkohol (R.).

[ $\alpha$ -Nitro-allyliden]-2.4.5-trimethyl-phenylhydrazin ( $\gamma$ -[2.4.5-Trimethyl-benzol-azo]- $\gamma$ -nitro- $\alpha$ -propylen)  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des  $\gamma$ -Nitro-propylens (Bd. I, S. 203) und Pseudocumol-diazoniumsalz-(5) in Gegenwart von Natriumacetat (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 25, 1706). — Dunkelrote Nadeln. F: 104°.

**N'-Benzoyl-N-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-hydrazin**  $C_{16}H_{15}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus einer äther. Lösung von 4 g 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin auf Zusatz von 1,86 g Benzoylchlorid unter Umschütteln (WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] 71, 397). — Weißes Pulver. F: 164°.

**1-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-semicarbazid**  $C_{10}H_{15}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (RUHEMANN, *Soc.* 57, 55). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

**4-Phenyl-1-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-semicarbazid**  $C_{16}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Vermischen äther. Lösungen von Phenylisocyanat (Bd. XII,

S. 437) und 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°.

**1.4-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-semicarbazid**  $C_{18}H_{25}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . *B.* Beim Vermischen äther. Lösungen äquivalenter Mengen von 2.4.5-Trimethyl-phenylisocyanat (Bd. XII, S. 1155) und 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 36). — Warzen (aus verd. Alkohol). F: 240°.

**Brenztraubensäure-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Brenztraubensäure und salzsaurem 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin in wäßr. Lösung (RUHEMANN, *Soc.* 57, 55). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 148° unter Zersetzung.

**Acetessigsäureäthylester - [2.4.5 - trimethyl - phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin und Acetessigsäureäthylester in geringem Überschuß (HALLER, *B.* 18, 707). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77—78°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin. leicht in Äther. Verharzt sehr bald.

**Mesoxalsäure-mononitril-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]** ([2.4.5-Trimethyl-benzolazo]-cyanessigsäure)  $C_{12}H_{13}O_2N_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen der  $\alpha$ -Form oder der  $\beta$ -Form des Mesoxalsäureäthylester-nitril-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazons] mit alkoh. Kalilauge (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] 49, 349). — Prismen (aus Alkohol). F: 184°.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril - [2.4.5 - trimethyl - phenylhydrazon]** ([2.4.5-Trimethyl-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)  $C_{14}H_{17}O_3N_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

**Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form.** *B.* Man kuppelt Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) mit Cyanessigester in alkoholischer, mit Natriumacetat versetzter Lösung; man löst dann das Kuppelungsprodukt in alkoh. Kalilauge und zerlegt das entstandene Kaliumsalz in alkoh. Lösung in der Kälte mit Mineralsäuren oder Essigsäure (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] 49, 348). — Nadeln. F: 100°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; geht beim Erhitzen auf etwa 140° in die  $\beta$ -Form über (K.).

**Höhereschmelzende Form,  $\beta$ -Form.** *B.* Man kuppelt Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) mit Cyanessigester in alkoholischer, mit Natriumacetat versetzter Lösung; man löst dann das Kuppelungsprodukt in alkoh. Kalilauge und zerlegt das entstandene Kaliumsalz in alkoh. Lösung in der Kälte durch Kohlendioxyd oder in der Hitze durch Mineralsäuren (K., *J. pr.* [2] 49, 348). Entsteht auch beim Erhitzen der  $\alpha$ -Form auf etwa 140° (K.). — Nadeln. F: 136°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (K.).

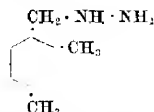
**Kaliumsalz**  $KC_{14}H_{17}O_3N_3$ . Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] 49, 348).

**N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure**  $C_9H_{14}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Man diazotiert Pseudocumidin in salzsaurer Lösung (Bd. XII, S. 1150), fällt durch Zusammenfüßen der Lösung des Pseudocumoldiazoniumchlorids mit einer gesättigten Natriumsulfidlösung das Natriumsalz der Pseudocumoldiazosulfonsäure (Syst. No. 2099), erwärmt dieses mit der Mutterlauge auf dem Wasserbad bis zur Auflösung, neutralisiert mit Salzsäure, säuert mit Essigsäure an und versetzt unter Erwärmen mit Zinkstaub bis zur Entfärbung; aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz der N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure ab (HALLER, *B.* 18, 91; vgl. WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] 71, 385). —  $NaC_9H_{13}O_3N_2S + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**Oxy-chinon-mono-[6-brom-2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{15}O_2N_2Br = (CH_3)_3C_6HBr \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu 6-Brom-2'.4'-dioxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol  $(CH_3)_3C_6HBr \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**Oxy-methyl-chinon-mono-[6-brom-2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{17}O_2N_2Br = (CH_3)_3C_6HBr \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(OH) : O$ . Vgl. hierzu 6-Brom-4'.6'-dioxy-2.4.5.2'-tetramethyl-azobenzol  $(CH_3)_3C_6HBr \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**2. 1'-Hydrazino-1.2.4-trimethyl-benzol, 1'-Hydrazino-pseudocumol, 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin**  $C_9H_{11}N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Salz wird erhalten aus 2.4-Dimethylbenzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon] (S. 558) bei der Destillation mit Salzsäure (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] 62, 120). —  $C_9H_{11}N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 170°—171. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.



**N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin**  $C_{18}H_{24}N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH]_2$ . *B.* Neben 2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon] (s. u.) aus dem Azin des 2.4-Dimethyl-benzaldehyds (Bd. VII, S. 311) durch Natriumamalgam in siedendem Alkohol (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] 62, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58,5°. Leicht löslich in Eisessig, sehr leicht in Äther. — An der Luft einige Tage haltbar. Oxydation mit Quecksilberoxyd liefert Bis-[2.4-dimethyl-benzal]-bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-tetrazan (Syst. No. 2244) und das Azin des 2.4-Dimethyl-benzaldehyds. —  $C_{18}H_{24}N_2 + HCl$ . Nadeln. F: 200°. Löslich in 3000 Tln. siedendem Wasser.

**Benzal - 2.4 - dimethyl - benzylhydrazin, Benzaldehyd - [2.4 - dimethyl - benzyl - hydrazon]**  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin und Benzaldehyd (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] 62, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93°.

**2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon]**  $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Neben N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin (s. o.) aus dem Azin des 2.4-Dimethyl-benzaldehyds (Bd. VII, S. 311) und der für 4 Atome Wasserstoff berechneten Menge Natriumamalgam in siedendem Alkohol (C., H., *J. pr.* [2] 62, 116). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. Zersetzt sich auch im Vakuum rasch. Gegen Alkalien beständig, gegen Säuren empfindlich. — Pikrat  $C_{18}H_{22}N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°.

**2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[acetyl-(2.4-dimethyl-benzyl)-hydrazon]**  $C_{20}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Bei vorsichtigem Eindampfen von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon] mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (C., H., *J. pr.* [2] 62, 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137,5°.

**N.N'-Diacetyl-N.N'-bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin**  $C_{22}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Aus salzsaurem N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin (s. o.) beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (C., H., *J. pr.* [2] 62, 119). — Blätter (aus Alkohol). F: 125°.

**2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[benzoyl-(2.4-dimethyl-benzyl)-hydrazon]**  $C_{25}H_{26}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Man versetzt 2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon] in Alkohol mit Benzoylchlorid in kleinem Überschuß und dampft ein (C., H., *J. pr.* [2] 62, 117). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 136°.

**N-Nitroso-N-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin**  $C_6H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ . *B.* Beim Versetzen der konz. Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit mit salzsaurem 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin (F. MAYER, Dissert. [Heidelberg 1902], S. 40). — Nadeln (aus Ligroin). F: 60,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Ligroin.

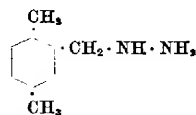
**N-Nitroso-N'-[2.4-dimethyl-benzal]-N-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin, 2.4-Dimethyl - benzaldehyd - [N - nitroso - 2.4 - dimethyl - benzylhydrazon]**  $C_{18}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon] in alkoh. Lösung mit Natriumnitrit und Essigsäure (C., H., *J. pr.* [2] 62, 117). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 68°.

3. **2'-Hydrazino-1.2.4-trimethyl-benzol, 2'-Hydrazino-pseudocumol, 2.5-Dimethyl-benzylhydrazin**  $C_9H_{14}N_2$ , s. nebenstehende Formel.

**2.5-Dimethyl - benzaldehyd - [2.5 - dimethyl - benzylhydrazon]**  $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Durch Reduktion des Azins des 2.5-Dimethyl-benzaldehyds (Bd. VII, S. 312) mit überschüssigem Natriumamalgam in alkoh. Lösung (HARDING, RICE, *Am. Soc.* 24, 1066). — F: 74—78°. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkoholen, unlöslich in Wasser. Sehr unbeständig.

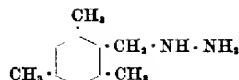
**2.5-Dimethyl-benzaldehyd-[acetyl-(2.5-dimethyl-benzyl)-hydrazon]**  $C_{20}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Durch Eindampfen der alkoh. Lösung von 2.5-Dimethyl-benzaldehyd-[2.5-dimethyl-benzylhydrazon] (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (H., R., *Am. Soc.* 24, 1067). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Alkoholen, unlöslich in Wasser.

**2.5-Dimethyl-benzaldehyd-[benzoyl-(2.5-dimethyl-benzyl)-hydrazon]**  $C_{23}H_{26}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Beim Eindampfen der konzentrierten alkoholischen Lösung des 2.5-Dimethyl-benzaldehyd-[2.5-dimethyl-benzylhydrazons] mit einem mäßigen Überschuß von Benzoylchlorid (H., R., *Am. Soc.* 24, 1067). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—134,5°. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkoholen, unlöslich in Wasser.



5. Hydrazine  $C_{10}H_{16}N_2$ .

1. **2<sup>1</sup>-Hydrazino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 2<sup>1</sup>-Hydrazino-isodurool, 2.4.6-Trimethyl-benzylhydrazin**  $C_{10}H_{16}N_2$ , s. nebenstehende Formel.



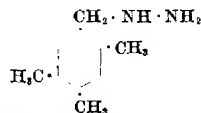
**2.4.6 - Trimethyl - benzaldehyd - [2.4.6 - trimethyl - benzylhydrazon]**  $C_{20}H_{28}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . *B.* Durch Einw. von überschüssigem Natrium-amalgam auf die alkoh. Lösung des Azins des 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyds (Bd. VII, S. 326) (HARDING, *Am. Soc.* 24, 1068). — Krystalle. *F.*: 88—89°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Eisessig, Äthylalkohol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich auch im Vakuum nach kurzer Zeit.

**2.4.6 - Trimethyl - benzaldehyd - [acetyl - (2.4.6 - trimethyl - benzyl) - hydrazon]**  $C_{22}H_{28}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . *B.* Beim Eindampfen der konzentrierten alkoholischen Lösung des 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd-[2.4.6-trimethyl-benzylhydrazons] mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (H., *Am. Soc.* 24, 1069). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 155°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton, schwerer in Äthylalkohol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Ist beständig.

**2.4.6 - Trimethyl - benzaldehyd - [benzoyl - (2.4.6 - trimethyl - benzyl) - hydrazon]**  $C_{27}H_{30}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . *B.* Beim Eindampfen der konzentrierten alkoholischen Lösung des 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd-[2.4.6-trimethyl-benzylhydrazons] mit Benzoylchlorid in geringem Überschuß (H., *Am. Soc.* 24, 1069). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 142.5—143°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton, schwerer in Äthylalkohol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Ist beständig.

**N - Nitroso - N' - [2.4.6 - trimethyl - benzal] - N - [2.4.6 - trimethyl - benzyl] - hydrazin, 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd-[N-nitroso-2.4.6-trimethyl-benzylhydrazon]**  $C_{20}H_{23}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . *B.* Die gekühlte alkoholische Lösung des 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd-[2.4.6-trimethyl-benzylhydrazons] (s. o.) wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure und allmählich mit einer konz. Natriumnitritlösung versetzt (H., *Am. Soc.* 24, 1070). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 117°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwerer in Aceton und Eisessig, löslich in warmem Äthylalkohol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Ist beständig.

2. **1<sup>1</sup>-Hydrazino-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, ω-Hydrazino-durol, 2.4.5-Trimethyl-benzylhydrazin**  $C_{10}H_{16}N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-benzaldehyd-[2.4.5-trimethyl-benzylhydrazon] durch siedende Salzsäure (CURTIUS, HARDING, *J. pr.* [2] 62, 124; H., *Am. Soc.* 23, 836). — Krystallmasse. Im Vakuum destillierbar. Sehr unbeständig. —  $C_{10}H_{16}N_2 + HCl$ . Weiße Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). *F.*: 239—240°. — Pikrat  $C_{10}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 163°.



**N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin**  $C_{20}H_{28}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2]_2N \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 1177) mit Zinkstaub in Alkohol-Eisessig bei 10—15°, neben Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-amin (Bd. XII, S. 1177) (CURTIUS, FRANZEN, *B.* 34, 556). —  $C_{20}H_{28}N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Wasser oder Alkohol). *F.*: etwa 203°.

**N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin**  $C_{20}H_{28}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH]_2$ . *B.* Aus Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin (Bd. VII, S. 327) durch überschüssiges Natrium-amalgam (CURTIUS, HARDING, *J. pr.* [2] 62, 123). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 128°. —  $C_{20}H_{28}N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 170—171°. Sehr wenig löslich in Wasser.

**Benzal - 2.4.5 - trimethyl - benzylhydrazin, Benzaldehyd-[2.4.5-trimethyl-benzylhydrazon]**  $C_{17}H_{20}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Schütteln von 2.4.5-Trimethyl-benzylhydrazin in alkoh. Lösung mit Benzaldehyd (C., H., *J. pr.* [2] 62, 125). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 89—90°.

**Benzal-bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin, Benzaldehyd-[bis-(2.4.5-trimethyl-benzyl)-hydrazon]**  $C_{27}H_{32}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2]_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erwärmt das bei der Reduktion von Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-nitrosamin mit Zinkstaub in Alkohol-Eisessig erhaltene Gemisch von N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin und Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-amin mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade; die so erhaltene Schmelze wird noch heiß in Wasser gegossen und mit Wasserdampf überschüssiger Benzaldehyd abgetrieben; es hinterbleibt Benzaldehyd-[bis-(2.4.5-trimethyl-benzyl)-hydrazon] als öliges Produkt, das auf Zusatz von Alkohol krystallinisch erstarrt (CURTIUS, FRANZEN, *B.* 34, 556). — Gelblichweiße Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 119°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.



**2.4.5 - Trimethyl - benzaldehyd - [2.4.5 - trimethyl - benzylhydrazon]**  $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5(CH_3)_3$ . *B.* Aus Bis - [2.4.5 - trimethylbenzal] - hydrazin (Bd. VII, S. 327) durch Natriumamalgam in siedendem Alkohol (CURTIUS, HARDING, *J. pr.* [2] 62, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Unbeständig. — Pikrat  $C_{20}H_{26}N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln (aus Äther). F: 169°.

**2.4.5 - Trimethyl - benzaldehyd - [acetyl - (2.4.5 - trimethyl - benzyl) - hydrazon]**  $C_{22}H_{28}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5(CH_3)_3$ . *B.* Beim Eindampfen von 2.4.5 - Trimethyl - benzaldehyd - [2.4.5 - trimethyl - benzylhydrazon] mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Alkohol (C., H., *J. pr.* [2] 62, 122). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

**2.4.5 - Trimethyl - benzaldehyd - [benzoyl - (2.4.5 - trimethyl - benzyl) - hydrazon]**  $C_{27}H_{36}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5(CH_3)_3$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 2.4.5 - Trimethyl - benzaldehyd - [2.4.5 - trimethyl - benzylhydrazon] in alkoh. Lösung (C., H., *J. pr.* [2] 62, 122). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 187°.

**2 - [2.4.5 - Trimethyl - benzyl] - semicarbazid**  $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2319. — *B.* Aus salzsaurem 2.4.5 - Trimethyl - benzylhydrazin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (C., H., *J. pr.* [2] 62, 125). — Nadeln (aus Wasser). F: 174—175° (C., H.).

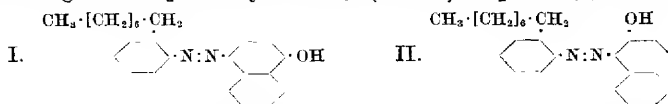
**4 - Phenyl - 2 - [2.4.5 - trimethyl - benzyl] - thiosemicarbazid**  $C_{17}H_{21}N_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2319. — *B.* Aus Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) mit der alkoh. Lösung von 2.4.5 - Trimethyl - benzylhydrazin (C., H., *J. pr.* [2] 62, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168° (C., H.).

**Brenztraubensäure - [2.4.5 - trimethyl - benzylhydrazon]**  $C_{13}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Brenztraubensäure, salzsaurem 2.4.5 - Trimethyl - benzylhydrazin und Natriumacetat (C., H., *J. pr.* [2] 62, 125). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91—92°.

**N - Nitroso - N' - [2.4.5 - trimethyl - benzal] - N - [2.4.5 - trimethyl - benzyl] - hydrazin, 2.4.5 - Trimethyl - benzaldehyd - [N - nitroso - 2.4.5 - trimethyl - benzylhydrazon]**  $C_{20}H_{25}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5(CH_3)_3$ . *B.* Aus 2.4.5 - Trimethyl - benzaldehyd - [2.4.5 - trimethyl - benzylhydrazon] mit Natriumnitrit und Eisessig (C., H., *J. pr.* [2] 62, 123). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

## 6. 2-Hydrazino-1-n-octyl-benzol $C_{14}H_{24}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ .

**Naphthochinon-mono-[2-n-octyl-phenylhydrazon]**  $C_{24}H_{28}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [1-n-Octyl-benzol] - <2 azo 4> - naphthol-(1) (Formel I), Syst. No.



2119, und [1-n-Octyl-benzol] - <2 azo 1> - naphthol-(2) (Formel II), Syst. No. 2120.

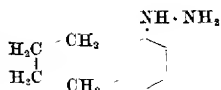
## 4. Monohydrazine $C_nH_{2n-6}N_2$ .

### 1. 1<sup>3</sup> - Hydrazino - 1 - [propen-(1<sup>1</sup>) - yl] - benzol, Cinnamylhydrazin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ .

**N - Phenyl - N - cinnamyl - hydrazin, α - Cinnamyl - phenylhydrazin**  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Natriumphenylhydrazin, suspendiert in Benzol, und Cinnamylbromid (Bd. V, S. 483); man erwärmt zuletzt, schüttelt dann die Benzollösung mit Wasser, hebt die Benzolschicht ab und schüttelt sie mit Salzsäure; das aus dem Benzol sich ausscheidende Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Natronlauge die freie Base (MICHAELIS, CLAESSEN, *B.* 22, 2239). — Krystalle (aus Äther). F: 54°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. —  $C_{15}H_{16}N_2 + HCl$ . Löslich in Wasser und Benzol.

### 2. Hydrazine $C_{10}H_{14}N_2$ .

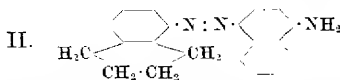
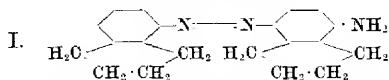
**1. 5 - Hydrazino - naphthalin - tetrahydrid - (1.2.3.4), [5.6.7.8 - Tetrahydro - naphthyl - (1)] - hydrazin**  $C_{10}H_{14}N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt 18 g salzsaures 5.6.7.8 - Tetrahydro - naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1197) mit 1 Mol.-Gew. Natrium-



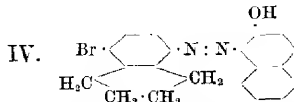
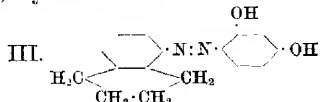
nitrit und tröpfelt die Lösung in eine eiskalte Lösung von 45 g Zinnchlorür in starker Salzsäure (BAMBERGER, BORDT, *B.* **22**, 630). — Prismen (aus Ligroin). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

**5.6.7.8-Tetrahydro-naphthochinon-(1.4)-imid-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)-hydrazon]**  $C_{20}H_{23}N_3 = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot N : C_{10}H_{10} \cdot NH$ . Vgl. hierzu [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-<5 azo 4>-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)] (Formel I), Syst. No. 2177.

**Naphthochinon-(1.4)-imid-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)-hydrazon]**  $C_{20}H_{15}N_3 = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-<5 azo 4>-naphthylamin-(1) (Formel II), Syst. No. 2180.



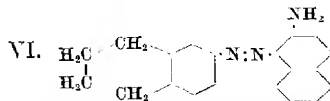
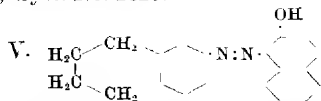
**Oxy-chinon-mono-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)-hydrazon]**  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-<5 azo 4>-resorcin (Formel III), Syst. No. 2126.



**Naphthochinon-(1.2)-[4-brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)-hydrazon]-(1)**  $C_{20}H_{17}ON_2Br = C_{10}H_{10}Br \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [8-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin]-<5 azo 1>-naphthol-(2) (Formel IV), Syst. No. 2120.

2. **6-Hydrazino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)**, **[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-hydrazin**  $C_{10}H_{14}N_2$ , s. nebenstehende Formel.

**Naphthochinon-(1.2)-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)-hydrazon]-(1)**  $C_{20}H_{15}ON_2 = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-<6 azo 1>-naphthol-(2) (Formel V), Syst. No. 2120.



**Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)-hydrazon]-(1)**  $C_{20}H_{19}N_3 = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : NH$ . Vgl. hierzu [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-<6 azo 1>-naphthylamin-(2) (Formel VI), Syst. No. 2181.

## 5. Monohydrazine $C_nH_{2n-10}N_2$ .

### Hydrazine $C_{10}H_{10}N_2$ .

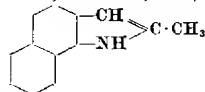
1. **1-Hydrazino-naphthalin,  $\alpha$ -Naphthylhydrazin**  $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthol mit überschüssigem Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 160° (L. HOFFMANN, *B.* **31**, 2909). Durch 8-stdg. Erhitzen von je 10 g  $\alpha$ -Naphthol, Hydrazinsulfid und Hydrazinhydrat mit 3 cc Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (FRANZEN, *B.* **38**, 267). — *Darst.* Man zerreibt 5 g  $\alpha$ -Naphthylamin mit 50 g starker Salzsäure sehr fein, versetzt das Gemisch mit 400 g Salzsäure (D: 1,10) und setzt unter starkem Abkühlen die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu; die erhaltene Lösung wird filtriert und sofort tropfenweise in eine salzsaure Lösung von 250 g krystallisiertem Zinnchlorür unter lebhaftem Rühren eingetragen; man erwärmt die erhaltene Lösung, bis sie fast farblos geworden ist, kühlt dann ab, saugt das auskrystallisierte Hydrochlorid ab und zerlegt es durch Natronlauge; das freie  $\alpha$ -Naphthylhydrazin wird erst aus Äther-Alkohol und dann aus siedendem Wasser umkrystallisiert (E. FISCHER, *A.* **232**, 237). — Farblose blättrige Krystalle (aus Wasser). F: 116—117° (E. Fr.). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft; siedet fast unzersetzt unter 20 mm Druck bei 203° (E. Fr.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Äther, sehr leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol (E. Fr.). — Wird in Gegenwart von Alkali durch Sauerstoff hauptsächlich zu Naphthalin und Stickstoff oxydiert; ähnlich ist die Wirkung von oxydierenden Metalloxyden, Permanganaten und Chromaten (CHATTAWAY, *Soc.* **91**, 1330; **93**, 270; vgl. ZINCKE, *B.* **18**, 786 Anm.). Beim Kochen mit Natriumdisulfidlösung entsteht neben geringen Mengen 1,2; 7.8-Dibenzo-carbazol



**Nitromethylen- $\alpha$ -naphthylhydrazin**  $C_{11}H_9O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NO_2$  s. S. 564.

**[\mathbf{\alpha}-Nitro-äthyliden]- $\alpha$ -naphthylhydrazin  $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$  s. S. 564.**

**Isopropyliden- $\alpha$ -naphthylhydrazin, Aceton- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{13}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Aceton und  $\alpha$ -Naphthylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 232, 241). — Krystalle (aus Ligroin). F: 74°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (E. F.). Gibt beim Erhitzen mit der doppelten Menge Zinkchlorid auf 175—180° 2-Methyl-6.7-benzo-indol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3087) (SCHLIEFER, *A.* 239, 237).



**Benzal- $\alpha$ -naphthylhydrazin, Benzaldehyd- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{17}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Benzaldehyd in verd. Säure (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 270; vgl. E. FISCHER, *A.* 232, 241) oder in Alkohol (FICHTER, SCHLESS, *B.* 33, 751). — Blaßgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 144° bis 145° (FICHT., SCH.), 145° (P., G.).

**Cuminal- $\alpha$ -naphthylhydrazin, Cuminol- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{20}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einw. von Cuminol (Bd. VII S. 318) auf eine schwach saure Lösung von  $\alpha$ -Naphthylhydrazin (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 270). — Gelbliche Nadelchen (aus Alkohol). F: 159°.

**Cinnamal- $\alpha$ -naphthylhydrazin, Zimtaldehyd- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und  $\alpha$ -Naphthylhydrazin in verd. saurer Lösung (P., GR., *R. A. L.* [5] 18 II, 270). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 165°.

**Acetonyliden- $\alpha$ -naphthylhydrazin, 1- $\alpha$ -Naphthylhydrazon des Propanon-(2)-als-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[ $\alpha$ -naphthylhydrazono]-propan, Methylglyoxal- $\omega$ -[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]**  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[ $\alpha$ -naphthylhydrazono]-buttersäure-äthylester ( $\alpha$ -Naphthalinazo-acetessigsäure-äthylester, S. 567) mit 100%iger Kalilauge auf etwa 100° (ODDO, *G.* 21 I, 266). — Goldgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 158—160°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, Benzol und Ligroin.

**p-Chinon-mono- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 4- $\alpha$ -Naphthalinazo-phenol  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**Methyl-chinon-mono- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu  $\alpha$ -Naphthalin-azo-o-kresol und  $\alpha$ -Naphthalin-azo-p-kresol  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Thymochinon-[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]-(1)<sup>1)</sup>**  $C_{20}H_{20}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) [CH(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu  $\alpha$ -Naphthalin-azo-thymol  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) [CH(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2115.

**5.6.7.8-Tetrahydro-naphthochinon-(1.4)-imid- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{20}H_{18}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_{10} \cdot NH$ . Vgl. hierzu 4- $\alpha$ -Naphthalinazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH_2$ , Syst. No. 2177.

**Naphthochinon-(1.2)-[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]-(1)**  $C_{20}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu 2-Oxy-[1.1'-azonaphthalin]  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2120.

**Naphthochinon-(1.2)-anil-(2)-[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]-(1)**  $C_{26}H_{18}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : N \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu 2-Anilino-[1.1'-azonaphthalin]  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , Syst. No. 2181.

**Naphthochinon-(1.4)-mono- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{20}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu 4-Oxy-[1.1'-azonaphthalin]  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2119.

**Naphthochinon-(1.4)-imid- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{20}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : NH$ . Vgl. hierzu 4-Amino-[1.1'-azonaphthalin]  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2180.

**Naphthochinon-(1.4)-sulfohydrazon- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{20}H_{16}O_3N_4S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : N \cdot NH \cdot SO_3H$ . Vgl. hierzu 4-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-[1.1'-azonaphthalin]  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ , Syst. No. 2188.

**Anisal- $\alpha$ -naphthylhydrazin, Anisaldehyd- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus einer schwach sauren Lösung von  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und wenig Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 270). — Gelbliche Nadelchen (aus Alkohol). F: 176°.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Thymochinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

**Oxy-chinon-mono- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu 4- $\alpha$ -Naphthalinazo-resorcin  $C_{16}H_7 \cdot N : N : C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**2-Methoxy-p-chinon-[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]-(4)**  $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu  $\alpha$ -Naphthalin-azo-guajacol  $C_{16}H_7 \cdot N : N : C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2126.

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd- $\alpha$ -naphthylhydrazon, Vanillin- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH : C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Vanillin (Bd. VIII, S. 247) (HANUS, C. 1900 II, 693). — Kugelige Krystalldrusen (aus Xylol). F: 140°.

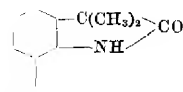
**6-Methoxy-4-propenyl-o-chinon-[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]-(2)**  $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu  $\alpha$ -Naphthalin-azo-isoeugenol  $C_{16}H_7 \cdot N : N : C_6H_3(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**Nitromethylen- $\alpha$ -naphthylhydrazin, Nitroformaldehyd- $\alpha$ -naphthylhydrazon ( $\alpha$ -Naphthalinazo-nitromethan)**  $C_{11}H_9O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NO_2$ . *B.* Aus Natriumnitromethan (Bd. I, S. 76) und diazotiertem  $\alpha$ -Naphthylamin (FICHTER, FRÖHLICH, C. 1903 II, 426). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

**N'-Acetyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin**  $C_{12}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FREUND, SCHUFTAN, B. 24, 4183). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

**[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]- $\alpha$ -naphthylhydrazin ([ $\alpha$ -Naphthalinazo]-nitroäthan)**  $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Natriumisonitroäthan (Bd. I, S. 101) und  $\alpha$ -Naphthalindiazoniumchlorid in wäßr. Lösung (ODDO, AMPOLA, G. 23 I, 262). — Dunkelrote Schuppen (aus Alkohol). F: 105,5–106°.

**N'-Isobutryl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin**  $C_{14}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isobuttersäureanhydrid und  $\alpha$ -Naphthylhydrazin in Benzol (LIEBER, M. 29, 422). — Gibt beim Erhitzen mit Kalk im Wasserstoffstrom 2-Oxo-3,3-dimethyl-6,7-benzo-indolin nebenstehender Formel (Syst. No. 3186).



**N-Benzoyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin**  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von N'-Acetyl-N-benzoyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol (McPHERSON, GORE, Am. 25, 489). — Pyramiden (aus Alkohol). F: 120,5°. Krystallisiert aus Benzol + Ligroin in Krystallen vom Schmelzpunkt 98°, der bei schwachem Erhitzen oder langem Stehen im Vakuum auf 120,5° steigt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

**p-Chinon-mono-[benzoyl- $\alpha$ -naphthylhydrazon]**  $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C_6H_3 : O$ . *B.* Aus N-Benzoyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin und Benzochinon in verd. Alkohol (McPh., G., Am. 25, 489). — Gelbe Platten (aus Ligroin). F: 113,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther. — Liefert bei Verseifung 4- $\alpha$ -Naphthalinazo-phenol (Syst. No. 2112).

**Toluchinon - [benzoyl- $\alpha$ -naphthylhydrazon] - (4)<sup>1)</sup>**  $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH : C(CH_3) \\ CH = CH \end{smallmatrix} > CO$ . *B.* Aus Toluchinon und N-Benzoyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin-hydrochlorid in verd. Alkohol (McPh., G., Am. 25, 492). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 166°. — Liefert bei Verseifung  $\alpha$ -Naphthalin-azo-o-kresol (Syst. No. 2113).

**Thymochinon - [benzoyl- $\alpha$ -naphthylhydrazon] - (1)<sup>2)</sup>**  $C_{27}H_{24}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) = CH \\ CH : C[CH(CH_3)_2] \end{smallmatrix} > CO$ . *B.* Aus salzsaurem N-Benzoyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin und Thymochinon (Bd. VII, S. 662) in verd. Alkohol (McPh., G., Am. 25, 494). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 151,5°. — Liefert bei der Verseifung  $\alpha$ -Naphthalin-azo-thymol (Syst. No. 2115).

**N'-Acetyl-N-benzoyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin**  $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Benzoylchlorid mit N'-Acetyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin in Benzol unter Rückfluß (McPh., G., Am. 25, 488). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 184°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol.

**N'-Benzoyl-N- $\alpha$ -naphthyl-hydrazin**  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (FREUND, SCHUFTAN, B.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „Thymochinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

**24, 4185).** — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

**N,N'-Dibenzoyl-N- $\alpha$ -naphthylhydrazin**  $C_{24}H_{15}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylhydrazin mit Benzoylchlorid (WOHL, *B.* **36**, 4149). — Krystalle (aus 75%iger Essigsäure). F: 195–196° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, schwerer in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

**Oxalsäure-äthylester- $\alpha$ -naphthylhydrazid, N'-Äthoxalyl-N- $\alpha$ -naphthylhydrazin**  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 2-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Oxalsäurediäthylester (FREUND, SCHUFTAN, *B.* **24**, 4192). — Nadelchen (aus Benzol). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther.

**Oxalsäure-hydroxylamid- $\alpha$ -naphthylhydrazid, Oxalhydroxamsäure- $\alpha$ -naphthylhydrazid**  $C_{12}H_{11}O_3N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester- $\alpha$ -naphthylhydrazid und Hydroxylamin (aus salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat) in konzentrierter alkoholischer Lösung bei 50° (THEILE, PICKARD, *A.* **309**, 204). — Schwach gelbe, federförmige Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 184,5° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Mitteln, am leichtesten noch in Alkohol und Benzol.

**Oxalsäure-[O-acetyl-hydroxylamid]-[ $\alpha,\beta$ -diacetyl- $\beta$ -( $\alpha$ -naphthyl)-hydrazid]**  $C_{18}H_{17}O_6N_3 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Schütteln von Oxalsäure-hydroxylamid- $\alpha$ -naphthylhydrazid mit Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure (TR., P., *A.* **309**, 204). — Amorph. F: 155° (Zers.). Löslich in Soda. — Gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid.

**4-Phenyl-2- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{17}H_{15}N_3S = C_{10}H_7 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Phenylsenföhl (FREUND, SCHUFTAN, *B.* **24**, 4190; vgl. dazu MARCKWALD, *B.* **32**, 1086). — Nadeln (aus Benzol). F: 135°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Ligroin (F., SCH.). — Lagert sich beim Aufkochen der alkoh. Lösung mit einem Tropfen Salzsäure in 4-Phenyl-1- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid um (M.). Liefert mit überschüssigem Phosgen in Toluol dasselbe 3- $\alpha$ -Naphthyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thio-diazolidin  $C_{10}H_7 \cdot N \begin{array}{c} NH \\ | \\ OC \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$  (Syst. No. 4560) wie das isomere 4-Phenyl-1- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid (S. 566) (F., SCH.; M.).

**N- $\alpha$ -Naphthylhydrazin-N'-carbonsäure-äthylester, [ $\beta$ -( $\alpha$ -Naphthyl)-hydrazino]-ameisensäure-äthylester,  $\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-carbazinsäure-äthylester**  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2323). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 107–108°.

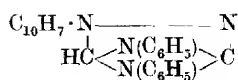
**1- $\alpha$ -Naphthyl-semicarbazid**  $C_{11}H_{11}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylhydrazin mit 2 Mol.-Gew. Harnstoff auf 125° bis 140° (PINNER, *B.* **21**, 1222). — Blättchen (aus heißem Amylalkohol). F: 231° (P.). Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; sehr schwer in verd. Alkalien (P.). — Beim 24-stdg. Stehen mit viel überschüssigem Phosgen in Toluol entsteht 3- $\alpha$ -Naphthyl-2-oxo-5-imino-1.3.4-oxdiazolidin  $C_{10}H_7 \cdot N \begin{array}{c} NH \\ | \\ OC \cdot O \cdot C : NH \end{array}$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot N \begin{array}{c} N \\ | \\ OC \cdot O \cdot C : NH_2 \end{array}$  (Syst. No. 4560) (FREUND, SCHUFTAN, *B.* **24**, 4188). Ähnlich läßt sich durch Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Thiophosgen in Benzol auf 80° 3- $\alpha$ -Naphthyl-2-thion-5-imino-1.3.4-oxdiazolidin (Syst. No. 4560) erhalten (FR., SCH., *B.* **24**, 4189).

**4-Phenyl-1- $\alpha$ (?) -naphthyl-semicarbazid**  $C_{17}H_{15}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Naphthylhydrazin mit äther. Phenylisocyanatlösung (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 27). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°.

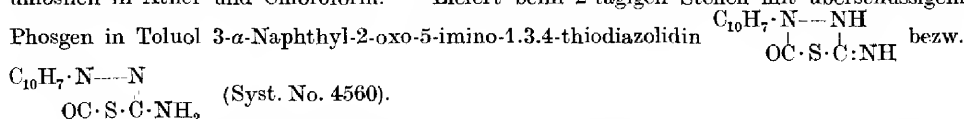
**$\alpha$ -Naphthylamino-guanidin**  $C_{11}H_{12}N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(NH_2)_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen von salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylhydrazin mit Cyanamid in Alkohol (PELLIZZARI, CUNEO, *G.* **24** I. 460). —  $C_{11}H_{12}N_4 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). F: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. —  $2C_{11}H_{12}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbes Krystallpulver.

**N''- $\alpha$ -Naphthylamino-N,N'-diphenyl-guanidin**  $C_{23}H_{20}N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Diphenylcarbodiimid (Bd. XII, S. 449) in Benzol (BUSCH, BRANDT, *J. pr.* [2] **74**, 543). — Farblose Blättchen mit Krystall-Benzol (aus Benzol). Schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert bei

143°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Äther, leichter in Eisessig. — Wird beim Erhitzen mit Ameisensäure zu 4-Phenyl-1- $\alpha$ -naphthyl-3,5-endoanilo-1,2,4-triazolin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4013) kondensiert.



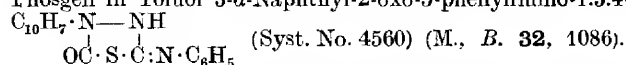
**1- $\alpha$ -Naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{11}H_{11}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Bei 15-stdg. Kochen gleicher Mengen von salzsauerm  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Ammoniumrhodanid mit absol. Alkohol (FREUND, SCHUTTAN, *B.* **24**, 4190). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 209°. Schwer löslich in absol. Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Äther und Chloroform. — Liefert beim 2-tägigen Stehen mit überschüssigem Phosgen in Toluol 3- $\alpha$ -Naphthyl-2-oxo-5-imino-1,3,4-thiodiazolidin



**4-Methyl-1- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{12}H_{13}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Methylsenfö (Bd. IV, S. 77) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1087). — F: 195°.

**4-Äthyl-1- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{15}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Äthylsenfö (Bd. IV, S. 123) in Alkohol (*M.*, *B.* **32**, 1087). — F: 149°.

**4-Phenyl-1- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{17}H_{15}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Aufkochen der alkoh. Lösung von 4-Phenyl-2- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid mit einem Tropfen Salzsäure (*M.*, *B.* **32**, 1086). — F: 220° (*M.*, Privatmitteilung). — Liefert mit Phosgen in Toluol 3- $\alpha$ -Naphthyl-2-oxo-5-phenylimino-1,3,4-thiodiazolidin



**4-p-Tolyl-1- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{18}H_{17}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und p-Tolylsenfö (Bd. XII, S. 956) in Alkohol (*M.*, *B.* **32**, 1087). — F: 169°.

**1,4-Di- $\alpha$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{21}H_{17}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und  $\alpha$ -Naphthylsenfö (Bd. XII, S. 1244) in Alkohol (*M.*, *B.* **32**, 1087). — F: 192°.

**1- $\alpha$ -Naphthyl-4- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{21}H_{17}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und  $\beta$ -Naphthylsenfö (Bd. XII, S. 1297) in Alkohol (*M.*, *B.* **32**, 1087). — F: 179°.

**N- $\alpha$ -Naphthylhydrazin-N'-dithiocarbonsäure,  $\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-dithiocarbazinsäure**  $C_{11}H_{10}N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Behandeln einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Naphthylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff und Versetzen des hierbei entstandenen  $\omega$ - $\alpha$ -naphthyl-dithiocarbazinsäuren  $\alpha$ -Naphthylhydrazins mit alkoh. Kali (BUSCH, *Besr.*, *J. pr.* [2] **60**, 227). — Die freie Säure zerfällt sofort. — Kaliumsalz. Weiße Blättchen. F: 118°.

**Methylester**  $C_{12}H_{12}N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der  $\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-dithiocarbazinsäure durch Methyljodid (Br., *Be.*, *J. pr.* [2] **60**, 227). — Weiße Nadeln von pilzförmlichem Geruch. F: 160° (Zers.).

**Äthylester**  $C_{13}H_{14}N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der  $\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-dithiocarbazinsäure durch Äthylbromid oder -jodid (Br., *Be.*, *J. pr.* [2] **60**, 227). — Weiße Nadeln. F: 124°. Riecht nach Pilzen.

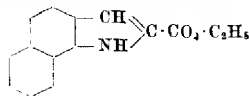
**Benzylester**  $C_{18}H_{16}N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der  $\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-dithiocarbazinsäure durch Benzylchlorid (Br., *Be.*, *J. pr.* [2] **60**, 227). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Ist geruchlos.

**Kohlensäure-oxim- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{11}H_9ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu  $\alpha$ -Naphthalinazoformaldoxim  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot OH$ , Syst. No. 2102.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester-N-carbonsäurechlorid**  $C_{14}H_{13}O_3N_2Cl = C_{10}H_7 \cdot N(COCl) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-carbazinsäure-äthylester und Phosgen in Benzol-Toluol (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2324). — Krystallaggregate. Schmilzt unscharf bei 115°.

**Brenztraubensäure- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsauerm  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Brenztraubensäure in Wasser (E. FISCHER, *A.* **232**, 240). — Schwach gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). — Schmilzt bei 159° unter Gasentwicklung.

**Brenztraubensäureäthylester -  $\alpha$  - naphthylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 50 g Brenztraubensäure- $\alpha$ -naphthylhydrazon mit 400 g absol. Alkohol und 40 g konz. Schwefelsäure (SCHLEPER, *A.* **239**, 231). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.* 100°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig.<sup>1</sup> Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 195° 6,7-Benzo-indol-carbonsäure-(2)-äthylester ( $\alpha$ -Naphthindolcarbonsäure-äthylester) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3263).



**2,4 - Dinitro - phenylglyoxylsäure - methylester -  $\alpha$  (?) - naphthylhydrazon** ( $\alpha$ -[ $\alpha$  (?) - Naphthalinazo]-2,4-dinitro-phenyllessigsäure-methylester)  $C_{19}H_{14}O_6N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_3(NO_2)_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2,4-Dinitro-phenyllessigsäure-methylester (Bd. IX, S. 459) und Naphthalindiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (HAUSKNECHT, *B.* **22**, 325, 326; vgl. A. MEYER, *B.* **21**, 1307). — Dunkelbraune Säulen. *F.* 94°; unlöslich in wäßr. Alkalien (H.).

**$\alpha\beta$ -Bis- $\alpha$ -naphthylhydrazono-propionsäure, Mesoxaldehydsäure-bis- $\alpha$ -naphthylhydrazon, Glyoxalcarbonsäure-bis- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{23}H_{18}O_2N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N : NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Dibrom-brenztraubensäure (Bd. III, S. 624) in die Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylhydrazin in 20%igem Alkohol unter Abkühlen (NASTVOGEL, *A.* **248**, 89). — Kirschrote Kryställchen (aus Benzol). *F.* 196°.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[ $\alpha$ -naphthylhydrazono]-buttersäure-äthylester ( $\alpha$ -Naphthalinazo-acetessigsäure-äthylester)**  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetessigsäureäthylester, gelöst in Kalilauge, und diazotiertem  $\alpha$ -Naphthylamin (ORDO, *G.* **21** I, 265). — Kanariengelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). *F.* 93—94°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Ligroin. — Beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge auf etwa 100° entsteht Acetonyliden- $\alpha$ -naphthylhydrazin.

**$\alpha$  - [ $\alpha$  - Naphthylhydrazono] -  $\beta$  - benzoylhydrazono - buttersäure - äthylester**  $C_{23}H_{22}O_3N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(N : NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[ $\alpha$ -naphthylhydrazono]-buttersäure-äthylester ( $\alpha$ -Naphthalinazo-acetessigsäure-äthylester) und Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) in Eisessig (BÜLOW, SCHAUB, *B.* **41**, 2363). — Braungelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F.* 165—167° (Zers.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht 1-Benzoyl-5-oxo-4- $\alpha$ -naphthylhydrazono-3-methyl-pyrazolin [4- $\alpha$ -Naphthalinazo-1-benzoyl-3-methyl-pyrazolon-(5); Syst. No. 3588].

**p-Chinon-carbonsäure-(2)-[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]-(4)**  $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 5- $\alpha$ -Naphthalinazo-salicylsäure  $C_{10}H_7 \cdot N : N : C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**Naphthochinon-carbonsäure-mono- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 4- $\alpha$ -Naphthalinazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) und 4- $\alpha$ -Naphthalinazo-3-oxy-naphthoesäure-(2)  $C_{10}H_7 \cdot N : N : C_{10}H_5(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**Mesoxalsäure-mononitril- $\alpha$ -naphthylhydrazon ( $\alpha$ -Naphthalinazo-cyanessigsäure)**  $C_{13}H_9O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von Mesoxalsäure-äthylester-nitril- $\alpha$ -naphthylhydrazon (s. u.) mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge und Zersetzen des Kaliumsalzes mit Salzsäure (MARQUARDT, *J. pr.* [2] **52**, 168). — Dunkelgelbbraune Krystalle (aus Alkohol). *F.* 125°.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril- $\alpha$ -naphthylhydrazon ( $\alpha$ -Naphthalinazo-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in 2 Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2268).

*a*) Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man kuppelt  $\alpha$ -Naphthalindiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung mit Cyanessigester, führt das durch Natriumacetat gefällte Produkt durch Kalilauge in das Kaliumsalz über und zersetzt dieses durch Salzsäure (MARQUARDT, *J. pr.* [2] **52**, 167, 168). — Braunrot. *F.* 105°. 100 g Benzol lösen 3,5006 g. — Geht beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Alkohol oder beim Versetzen der äther. Lösung mit etwas Jod in die  $\beta$ -Form über.

*b*) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man verfährt wie bei der  $\alpha$ -Form, zersetzt das Kaliumsalz jedoch durch Kohlensäure (M.). Entsteht aus der  $\alpha$ -Form durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, durch Kochen mit Alkohol oder durch Versetzen der äther. Lösung mit Jod (M.). — Gelbbraun. *F.* 147°. 100 g Benzol lösen 2,3482 g.

**Naphthochinon-(1,2)-disulfonsäure-(6,8)-[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]-(1)**  $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_4(SO_3H)_2 : O$ . Vgl. hierzu 2-Oxy-[1,1'-azonaphthalin]-disulfonsäure-(6,8)  $C_{10}H_7 \cdot N : N : C_{10}H_4(SO_3H)_2 \cdot OH$ , Syst. No. 2160.



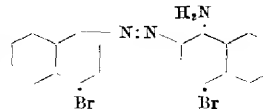
**4-Dimethylamino-o-chinon-[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]-(1)**  $C_{18}H_{17}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3[N(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu **6- $\alpha$ -Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol**  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2185.

**5-Amino-naphthochinon-(1,4)-imid-(4)-[ $\alpha$ -naphthylhydrazon]-(1)**  $C_{26}H_{16}N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu **4,5-Diamino-[1,4'-azonaphthalin]**  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**Amino-phenyl-naphthochinon-imid- $\alpha$ -naphthylhydrazon**  $C_{26}H_{20}N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_4(C_6H_5)(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu **2,4-Diamino-3-phenyl-[1,1'-azonaphthalin]**  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4(C_6H_5)(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

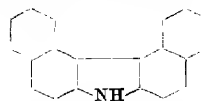
**Thionyl- $\alpha$ -naphthylhydrazin**  $C_{10}H_8ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : SO$ . B. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid auf 3 Mol.-Gew. in Äther suspendiertes  $\alpha$ -Naphthylhydrazin (MICHAELIS, RUHL, A. 270, 119). Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Thionylanilin (M., R.). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol. F: 100°).

**4-Brom-naphthochinon-(1,2)-imid-(1)-[4-brom-naphthyl-(1)-hydrazon]-(2)**  $C_{20}H_{13}N_3Br_2 = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5Br$ . Vgl. hierzu **[4-Brom-naphthalin]-<1 azo 2>-[4-brom-naphthylamin-(1)]** (s. nebenstehende Formel) Syst. No. 2180.



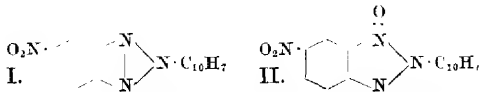
**4-Nitro-naphthochinon-(1,2)-imid-(1)-[4-nitro-naphthyl-(1)-hydrazon]-(2)**  $C_{20}H_{13}O_4N_5 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(NO_2) : NH$ . Vgl. hierzu **[4-Nitro-naphthalin]-<1 azo 2>-[4-nitro-naphthylamin-(1)]**  $O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2180.

**2. 2-Hydrazino-naphthalin,  $\beta$ -Naphthylhydrazin**  $C_{10}H_9N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Durch 6-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol mit überschüssigem Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 160° (L. HOFFMANN, B. 31, 2909). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol mit Hydrazinsulfid, Hydrazinhydrat und absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (FRANZEN, B. 38, 266, 267). Durch 8-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -oxy-naphthoesaurem Hydrazin auf 140—150° (FRA.). Man diazotiert  $\beta$ -Naphthylamin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit und trägt die erhaltene Diazoniumchloridlösung in eine salzsaure Zinnchlorürlösung ein (E. FISCHER, A. 232, 242). — Farblose Blättchen (aus Wasser). F: 124—125°; destilliert bei 25 mm Druck nur teilweise unzersetzt; ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol; ist in heißem Wasser etwas löslicher als  $\alpha$ -Naphthylhydrazin (E. Fr.). —  $\beta$ -Naphthylhydrazin ist, namentlich in feuchtem Zustand, lichtempfindlich (HILGER, ROTHENFUSSER, B. 35, 1841). Wird in Gegenwart von Alkali durch Sauerstoff hauptsächlich in Naphthalin und Stickstoff gespalten; ähnlich ist die Wirkung von oxydierenden Metalloxyden, Permanganaten und Chromaten (CHATTAWAY, Soc. 91, 1330; 93, 270). Auch Eisenchlorid wirkt in wäbr. Lösung auf  $\beta$ -Naphthylhydrazin unter Bildung von Naphthalin und Stickstoff ein (ZINCKE, B. 18, 786 Anm.).  $\beta$ -Naphthylhydrazin zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° in Ammoniak und  $\beta$ -Naphthylamin (THEILER, WHEELER, B. 28, 1539). Gibt beim Kochen mit Natriumdisulfidlösung Naphthalin, 2,2'-Diamino-dinaphthyl-(1,1') (Bd. XIII, S. 289), 3,4;5,6-Dibenzo-carbazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3093) und ein in Nadeln krystallisierendes Natriumsalz (Verbindung des Dibenzocarbazols mit Natriumdisulfid, vgl. FRIEDLÄNDER, B. 54 [1921], 621; FUCHS, NISZEL, B. 60 [1927], 209), das beim Kochen mit mäßig konzentrierter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Dibenzocarbazol liefert (BUCHERER, SCHMIDT, J. pr. [2] 79, 398). Das letzterwähnte in Dibenzocarbazol überführbare Natriumsalz wird auch erhalten, wenn man 15 g salzsaures  $\beta$ -Naphthylhydrazin in möglichst wenig Wasser löst und mit einer Mischung von 27 g 3-Oxy-naphthoesäure-(2), 150 g Natriumdisulfid und 12 g Natronlauge von 33% erwärmt (BUCHERER, SCHMIDT, J. pr. [2] 79, 387, 412). 3,4;5,6-Dibenzo-carbazol entsteht auch, wenn  $\beta$ -Naphthol mit  $\beta$ -Naphthylhydrazin und salzsaurem  $\beta$ -Naphthylhydrazin auf 150—160° und schließlich auf 200° erhitzt wird (JAPP, MAITLAND, Soc. 83, 273).  $\beta$ -Naphthylhydrazin reagiert mit 2 Mol.-Gew. Benzotrinitril in Benzol in Gegenwart von metallischem Natrium unter Bildung von 1- $\beta$ -Naphthyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol (Syst. No. 3813) (ENGELHARDT, J. pr. [2] 54, 165). Reagiert mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kali analog dem Phenylhydrazin (vgl. S. 91) (BUSCH, MÜNKER, J. pr. [2] 60, 214; BUSCH, BRST, J. pr. [2] 60, 230). —  $C_{10}H_9N_2 + HCl$  (FRA.). Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (E. Fr.).

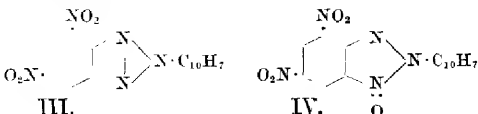


**N-Äthyl-N- $\beta$ -naphthylhydrazin**  $C_{12}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(NH_2) \cdot C_2H_5$ . B. Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Naphthylhydrazin mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid (HAUFF, A. 253, 33). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme. —  $C_{12}H_{14}N_2 + HCl$ . Blättchen.

**N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'- $\beta$ -naphthyl-hydrazin**  $C_{16}H_{12}O_4N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von  $\beta$ -Naphthylhydrazin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) (WILLGERODT, SCHULZ, *J. pr.* [2] **43**, 184, 185). — Rötlich-gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 188° (Zers.); schwer löslich in Alkohol und Benzol (W., SCH.). — Beim Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht 2- $\beta$ -Naphthyl-5-nitro-benzotriazol (Formel I) (Syst. No. 3803), bei längerem Kochen mit Eisessig entsteht dessen N-Oxyd (Formel II) (W., SCH.; vgl. dazu W., *J. pr.* [2] **55**, 392, 394). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig [2.4-Dinitro-benzol]-azo- $\beta$ -naphthalin (Syst. No. 2102) (W., SCH.).



**N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-N'- $\beta$ -naphthyl-hydrazin, N-Pikryl-N'- $\beta$ -naphthyl-hydrazin**  $C_{16}H_{11}O_6N_5 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . *B.* Beim Vermischen heißer alkoholischer Lösungen von Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und  $\beta$ -Naphthylhydrazin (WILLGERODT, SCHULZ, *J. pr.* [2] **43**, 177, 179). — Rote Prismen. Zersetzt sich bei 175°; schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform, Eisessig, Benzol und Aceton (W., SCH.). — Beim 14-stdg. Kochen mit Alkohol am Rückflußkühler entsteht 2- $\beta$ -Naphthyl-4.6-dinitro-benzotriazol (Formel III) (Syst. No. 3803), beim Kochen mit Eisessig entsteht dessen N-Oxyd (Formel IV) (W., SCH.; vgl. dazu W., *J. pr.* [2] **55**, 392, 394).

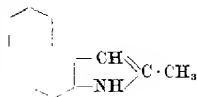


**N,N'-Di- $\beta$ -naphthyl-hydrazin,  $\beta,\beta'$ -Hydrazonaphthalin**  $C_{20}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Durch 2–3 Minuten währendes Kochen einer alkoh. Lösung von  $\beta,\beta'$ -Azonaphthalin (Syst. No. 2102) mit Zinkstaub und Natronlauge (MEISENHIMER, WITTE, *B.* **36**, 4160). — Schwach rötliche Blättchen (aus Benzol). F: 140–141°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Gasolin. — Wird an der Luft zu  $\beta,\beta'$ -Azonaphthalin oxydiert. Geht in alkoh. Lösung durch Salzsäure oder beim Kochen mit Natronlauge in  $\beta,\beta'$ -Azonaphthalin und 2.2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (Bd. XIII, S. 289) über.

**Äthyliden- $\beta$ -naphthylhydrazin, Acetaldehyd- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{12}H_{13}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Vermischen von 3 Tln.  $\beta$ -Naphthylhydrazin mit 2 Tln. Acetaldehyd (SCHLIEFER, *A.* **236**, 175). — Fast farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 128–129°. Sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, sehr leicht in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform.

**[ $\alpha$ -Nitro-äthyliden]- $\beta$ -naphthylhydrazin**  $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$  s. S. 571.

**Isopropyliden- $\beta$ -naphthylhydrazin, Aceton- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{13}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Aceton mit  $\beta$ -Naphthylhydrazin (SCHLIEFER, *A.* **236**, 175). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 65,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und in heißem Ligroin. Ziemlich leicht löslich in kalter verd. Salzsäure. — Oxydiert sich rasch an der Luft. Liefert beim Erhitzen mit der doppelten Menge Zinkchlorid auf 175° 2-Methyl-4.5-benzo-indol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3087).

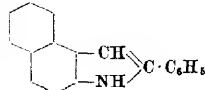


**Citryliden- $\beta$ -naphthylhydrazin, Citral- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{20}H_{24}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthylhydrazin und Citral (Bd. I, S. 753) in Alkohol (ROTHENFUSSER, *Ar.* **245**, 370, 371). — Weiße Krystalle (aus Alkohol), die beim Aufbewahren erst fleischfarben, dann rötlich, am Licht gelb werden. F: 122°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Toluol, sehr wenig in Petroläther.

**[d-Carvon]- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{20}H_{22}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH[C(CH_3)_2 \cdot CH_3] \\ C(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$ . *B.* Man löst 15 g salzsaures  $\beta$ -Naphthylhydrazin und 10 g Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbade, filtriert und kocht das Filtrat einige Zeit mit 10 g terpenfreiem Kümmelöl (ROTHENFUSSER, *Ar.* **245**, 375). — Weiße, am Licht bald rot werdende Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Sehr leicht löslich in Äther, sehr wenig in Petroläther.

**Benzal- $\beta$ -naphthylhydrazin, Benzaldehyd- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{17}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphthylhydrazin in schwach saurer Lösung (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **18** II, 270, 271). — Weiße Blättchen. F: 192° (P., G.), 194° (FICHTER, FRÖHLICH, *C.* **1903** II, 427). Nimmt im Sonnenlicht innerhalb 2–3 Minuten eine hellrosa Färbung an, die beim Erhitzen auf etwa 120°, sowie bei 4–5-tägigem Stehen im Dunkeln wieder verschwindet (P., G.).

**Acetophenon- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{18}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 16 g  $\beta$ -Naphthylhydrazin mit ca. 12 g Acetophenon auf dem Wasserbade (INCE, *A.* 253, 42). — Farblose Nadelchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei ca. 117° und schmilzt gegen 150°. — Oxydiert sich an der Luft. Beim Erhitzen mit Chlorzink auf 170° entsteht 2-Phenyl-4,5-benzo-indol (Phenyl- $\beta$ -naphthindol) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3091).



**Cuminal- $\beta$ -naphthylhydrazin, Cuminol- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{20}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Cuminol (Bd. VII, S. 318) und  $\beta$ -Naphthylhydrazin in schwach saurer Lösung (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 271). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 184°. Nimmt an der Sonne in 2—3 Minuten eine Rosafärbung an, die beim Erhitzen auf 110—115°, sowie bei mehrtägigem Stehen im Dunkeln wieder verschwindet.

**Cinnamal- $\beta$ -naphthylhydrazin, Zimtaldehyd- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{19}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Zimtaldehyd und  $\beta$ -Naphthylhydrazin in Alkohol (ROTHENFUSSER, *Ar.* 245, 371). Aus Zimtaldehyd und  $\beta$ -Naphthylhydrazin in schwach saurer Lösung (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 271). — Gelbe Krystalle. F: 188° (R.), 193° (P., G.). Sehr wenig löslich in Alkohol; 100 ccm Petroläther lösen bei 17° 0,0075 g (R.). Nimmt an der Sonne bereits in einer Minute eine bräunliche Färbung an, die beim Erhitzen auf etwa 105°, sowie bei etwa 30-stdg. Stehen im Dunkeln wieder verschwindet (P., G.).

**Diacetyl-oxim- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{14}H_{15}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Isonitroso-methyläthylketon (Bd. I, S. 772) und  $\beta$ -Naphthylhydrazin (PONZIO, *G.* 31 II, 416). — Rote Blättchen (aus Chloroform). F: 184°. Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol und Benzol.

**p-Chinon-mono- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu 4- $\beta$ -Naphthalinazo-phenol  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**Toluchinon-imid-(1)-[ $\beta$ -naphthylhydrazon]-(4)<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : NH$ . Vgl. hierzu 5- $\beta$ -Naphthalinazo-2-amino-toluol  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ , Syst. No. 2173.

**4-Methyl-o-chinon-[ $\beta$ -naphthylhydrazon]-(2)**  $C_{17}H_{15}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : O$ . Vgl. hierzu  $\beta$ -Naphthalin-azo-p-kresol  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2113.

**Naphthochinon-(1,2)-[ $\beta$ -naphthylhydrazon]-(1)**  $C_{20}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu 2-Oxy-[1,2'-azonaphthalin]  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2120.

**Naphthochinon-imid- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{20}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : NH$ . Vgl. hierzu 4-Amino-[1,2'-azonaphthalin] und 2-Amino-[1,2'-azonaphthalin]  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , Syst. No. 2180 und 2181.

**1.3.4-Trioxo-2- $\beta$ -naphthylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bzw. 3- $\beta$ -Naphthalinazo-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bzw. 3- $\beta$ -Naphthalinazo-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**  $C_{20}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C : N \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \\ \diagdown CO \cdot CO \end{matrix}$  bzw.

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C : N : N \cdot C_{10}H_7 \\ \diagdown CO \cdot C \cdot OH \end{matrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) : C : N : N \cdot C_{10}H_7 \\ \diagdown CO \cdot CO \end{matrix}$ . *B.* Beim Versetzen einer

schwach essigsauren Lösung des Natriumsalzes des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) bzw. 4-Oxy-naphthochinons-(1.2) (Bd. VIII, S. 300) mit einer überschüssiges Natriumacetat enthaltenden Lösung von  $\beta$ -Naphthalindiazoniumchlorid (KEHRMANN, GOLDENBERG, *B.* 30, 2126, 2130). — Granatrote Nadelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 247—248°.

**Anisal- $\beta$ -naphthylhydrazin, Anisaldehyd- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Man löst 5 g salzsaures  $\beta$ -Naphthylhydrazin und 2,5 g Natriumacetat in 50 g heißem Alkohol, filtriert heiß und gibt zu dem Filtrat 3 g Anisaldehyd (ROTHENFUSSER, *Ar.* 245, 373). Aus Anisaldehyd und  $\beta$ -Naphthylhydrazin in schwach saurer Lösung (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 18 II, 271). — Schwach gelbstichige Krystalle (aus Alkohol). F: 187° (R.), 176° (P., G.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in Alkohol und Methylalkohol; 100 ccm Petroläther lösen bei 17° 0,0088 g (R.). Nimmt im Sonnenlicht innerhalb 2—3 Minuten eine rosa Färbung an, die beim Erhitzen auf etwa 130°, sowie bei 3—4-tägigem Stehen im Dunkeln wieder verschwindet (P., G.).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

**Oxy-chinon-mono- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu 4- $\beta$ -Naphthalinazo-resorcin  $C_{10}H_7 \cdot N : N : C_6H_3(OH)_2$ , Syst. No. 2126.

**2-Methoxy-p-chinon- $[\beta$ -naphthylhydrazon]**-(4)  $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu  $\beta$ -Naphthalin-azo-guaajacol  $C_{10}H_7 \cdot N : N : C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2126.

**4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd- $\beta$ -naphthylhydrazon, Vanillin- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Man löst 4 g salzsaures  $\beta$ -Naphthylhydrazin und 2 g Natriumacetat in 40 g 96%igem Alkohol, filtriert heiß und setzt eine Lösung von 2 g Vanillin in 5 g Alkohol hinzu (ROTHENFUSSER, *Ar.* **245**, 374). — Weiße, am Licht erst fleischfarben, dann rot werdende Blättchen. *F*: 187° (*R.*), 182° (*HANUŠ, C.* 1900 II. 693). 100 ccm Petroläther lösen bei 17° 0,0272 g (*R.*).

**6-Methoxy-4-propenyl-o-chinon- $[\beta$ -naphthylhydrazon]**-(2)  $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu  $\beta$ -Naphthalin-azo-isoeugenol  $C_{10}H_7 \cdot N : N : C_6H_3(CH : CH \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**6-Methoxy-4-allyl-o-chinon- $[\beta$ -naphthylhydrazon]**-(2)  $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) : O$ . Vgl. hierzu  $\beta$ -Naphthalin-azo-eugenol  $C_{10}H_7 \cdot N : N : C_6H_3(CH_2 \cdot CH : CH_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$ , Syst. No. 2127.

**7-Oxy-naphthochinon-(1,2)- $[\beta$ -naphthylhydrazon]**-(1)  $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(OH) : O$ . Vgl. hierzu 2,7-Dioxy-[1,2'-azonaphthalin]  $C_{10}H_7 \cdot N : N : C_{10}H_5(OH)_2$ , Syst. No. 2129.

**[l-Arabinose]- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{15}H_{18}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus l-Arabinose (Bd. I, S. 860) und  $\beta$ -Naphthylhydrazin in wäbrg-alkoh. Lösung (HILGER, ROTHENFUSSER, *B.* **35**, 1843). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). *F*: 176—177° (korr.). Löst sich in 96%igem Alkohol zu 0,1816%. Ist in feuchtem Zustande lichtempfindlich.

**[l-Xylose]- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{15}H_{18}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch mehrstündiges Stehenlassen einer konzentrierten methylalkoholischen Lösung von 1 g l-Xylose (Bd. I, S. 865) und 1 g  $\beta$ -Naphthylhydrazin, Zufügen von 1—1½ Vol. Chloroform, Benzol oder Amylalkohol und Eindunstenlassen im Vakuum (*H.*, *R.*, *B.* **35**, 4444). — Fast weiße Krystallwarzen. *F*: 123—124°. In 100 ccm 96%igem Alkohol lösen sich bei 15° 6,82 g. Leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, sehr wenig in Äther, Benzol und Chloroform.

**[d-Glykose]- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{20}O_5N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Glykose (Bd. I, S. 879) und  $\beta$ -Naphthylhydrazin in wäbrg-alkoholischer Lösung (HILGER, ROTHENFUSSER, *B.* **35**, 1842, 4446; vgl. auch VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *B.* **35**, 3084). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F*: 178—179° (korr.); löst sich in 96%igem Alkohol zu 0,896%; in feuchtem Zustande lichtempfindlich (*H.*, *R.*).

**[d-Mannose]- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{20}O_5N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Behandlung von d-Mannose (Bd. I, S. 905) mit  $\beta$ -Naphthylhydrazin in wäbrg-alkoholischer oder schwach saurer, wäbriger Lösung (HILGER, *B.* **36**, 3203). — Farblose Nadeln. *F*: 186—187° (Zers.). 100 ccm kalter Alkohol lösen 0,052 g.

**[d-Galaktose]- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{20}O_5N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus d-Galaktose (Bd. I, S. 909) und  $\beta$ -Naphthylhydrazin in wäbrg-alkoholischer Lösung (HILGER, ROTHENFUSSER, *B.* **35**, 1842, 4446; vgl. auch VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *B.* **35**, 3083). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). *F*: 189—190° (korr.); löst sich in 96%igem Alkohol zu 0,0937%; ist in feuchtem Zustande lichtempfindlich (*H.*, *R.*).

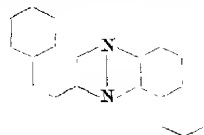
**[d-Fructose]- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{20}O_5N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man mischt die warmen Lösungen von 2 g d-Fructose (Bd. I, S. 918) in 10 ccm Methylalkohol und 2 g  $\beta$ -Naphthylhydrazin in 10 ccm Alkohol und versetzt nach mehrstündigem Stehen mit 30—40 ccm Benzol oder Chloroform (HILGER, ROTHENFUSSER, *B.* **35**, 4445). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). *F*: 161—162°. Leicht löslich.

**N'-Acetyl-N- $\beta$ -naphthylhydrazin**  $C_{15}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphthylhydrazin mit der doppelten Menge Eisessig am Rückflußkühler (HAUFF, *A.* **253**, 25). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf  $\beta$ -Naphthylhydrazin (HILLRINGHAUS, *B.* **22**, 2657). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). *F*: 164—165° (*HA.*), 167° (*HI.*). Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (*HA.*).

**[ $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -äthyliden]- $\beta$ -naphthylhydrazin ( $[\beta$ -Naphthalinazo]-nitroäthan)**  $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Natriumisonitroäthan (Bd. I, S. 101) und  $\beta$ -Naphthalindiazoniumchlorid (ONDO, AMPOLA, *G.* **23** I, 257). — Rote Schuppen (aus Alkohol). *F*: 145° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in Alkalien. — Bei der Einw. von Brom in Alkohol entsteht  $\alpha$ - $[\beta$ -Naphthalinazo]- $\alpha$ -brom- $\alpha$ -nitro-äthan (Syst. No. 2102). Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht  $\alpha$ - $[\beta$ -Naphthalinazo]- $\alpha$ -nitroso- $\alpha$ -nitro-äthan (Syst. No. 2102).



salzsaurem  $\beta$ -Naphthylhydrazin mit 2 Mol.-Gew. Harnstoff auf  $140^\circ$  (PINNER, *B.* 21, 1222, 1223). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $225^\circ$  (P.; YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* 73, 370),  $223^\circ$  (ZERS.) (D.),  $221^\circ$  (H.),  $220^\circ$  (HAUFF). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol und in Eisessig (HAUFF). — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme (HAUFF). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $140^\circ$  asym.-diag. Dinaphthazin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3493) (HAUFF).

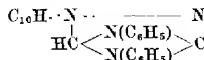


**4-o-Tolyl-1- $\beta$ -naphthyl-semicarbazid**  $C_{18}H_{17}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthylhydrazin und o-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 812) in Äther (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 32). — Nadeln (aus Eisessig). F:  $215^\circ$ . Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

**4-p-Tolyl-1- $\beta$ -naphthyl-semicarbazid**  $C_{18}H_{17}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthylhydrazin und p-Tolylisocyanat in Äther (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 32). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $187^\circ$ .

**$\beta$ -Naphthylamino-guanidin**  $C_{11}H_{12}N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  bezw.  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(NH_2)_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 20-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von salzsaurem  $\beta$ -Naphthylhydrazin mit Cyanamid (Bd. III, S. 74) (PELLIZZARI, CUNEO, *G.* 24 I, 461). —  $C_{11}H_{12}N_4 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $250-260^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. —  $C_{11}H_{12}N_4 + HNO_3$ . Schwach rötlich gefärbte Krystalle. F:  $230^\circ$ . Wenig löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme. — Pikrat  $C_{11}H_{12}N_4 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. —  $2 C_{11}H_{12}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangerotes Krystallpulver.

**N''- $\beta$ -Naphthylamino-N,N'-diphenyl-guanidin**  $C_{23}H_{20}N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  bezw.  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthylhydrazin und Carbidiphenylimid (Bd. XII, S. 449) in Benzol (BUSCH, *J. pr.* [2] 74, 544). — Scheidet sich aus Benzol in benzolhaltigen Krystallen aus. Nadeln (aus Alkohol). F:  $152^\circ$ . — Wird in Alkohol durch Quecksilberoxyd zu  $\beta$ -Naphthalinazoameisensäure-[N,N'-diphenyl-amidin] (Syst. No. 2102) oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit Ameisensäure auf  $180^\circ$  4-Phenyl-1- $\beta$ -naphthyl-3,5-endoanilo-1,2,4-triazolin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4013).



**1,5-Di- $\beta$ -naphthyl-carbohydrazid**  $C_{21}H_{18}ON_4 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH)_2CO$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 28 g  $\beta$ -Naphthylhydrazin mit 8 g Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) auf  $150^\circ$  (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* 129, 1257). — Krystalle (aus Alkohol). Löslich in absol. Alkohol und Äther.

**1- $\beta$ -Naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{11}H_{11}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Bei 8 bis 10-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung gleicher Gewichtsteile von salzsaurem  $\beta$ -Naphthylhydrazin und Rhodanammonium (HAUFF, *A.* 253, 30). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $201-202^\circ$  (HAUFF),  $204^\circ$  (HILLRINGHAUS, *B.* 22, 2657). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in heißem Alkohol und heißem Anilin (HAUFF).

**4-Methyl-1- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{12}H_{13}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthylhydrazin und Methylsenföhl (Bd. IV, S. 77) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1087). — F:  $209^\circ$  (M.),  $212^\circ$  (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4609).

**4-Äthyl-1- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{13}H_{15}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthylhydrazin und Äthylsenföhl in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1087). — F:  $169^\circ$ .

**4-Allyl-1- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{14}H_{15}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthylhydrazin und Allylsenföhl (AVENARIUS, *B.* 24, 269). — Krystalle. F:  $155^\circ$ . — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  2- $\beta$ -Naphthylhydrazono-5-methyl-thiazolidin (Syst. No. 4271).

**4-Phenyl-1- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{17}H_{15}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4608. — *B.* Aus einer alkoh. Lösung äquimolekularer Menge von  $\beta$ -Naphthylhydrazin und Phenylsenföhl (FREUND, HILLRINGHAUS, *B.* 24, 4180). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $202^\circ$  (F., H.; MARCKWALD, *B.* 32, 1087),  $196^\circ$  (ZERS.) (BUSCH, Privatmitteilung). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (F., H.).

**4-o-Tolyl-1- $\beta$ -naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{18}H_{17}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Naphthylhydrazin und o-Tolylsenföhl in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 32, 1083, 1087). — F:  $192^\circ$ .

**4-p-Tolyl-1-β-naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{16}H_{17}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus β-Naphthylhydrazin und p-Tolylsenfö in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1087). — F: 195°.

**4-α-Naphthyl-1-β-naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{21}H_{17}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus β-Naphthylhydrazin und α-Naphthylsenfö in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1083, 1087). — F: 207°.

**1.4-Di-β-naphthyl-thiosemicarbazid**  $C_{21}H_{17}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus β-Naphthylhydrazin und β-Naphthylsenfö in Alkohol (M., *B.* **32**, 1083, 1087). — F: 187°.

**1.5-Di-β-naphthyl-thiocarbohydrazid**  $C_{21}H_{18}N_4S = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH)_2CS$ . *B.* Beim Schmelzen des β-Naphthylhydrazinsalzes der N-β-Naphthyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäure (FREUND, THILO, *B.* **24**, 4199). — Nadeln (aus Benzol). F: 137–140°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

**N-β-Naphthyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäure, ω-[β-Naphthyl]-dithiocarbazinsäure**  $C_{11}H_{10}N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus β-Naphthylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kali (BUSCH, BEST, *J. pr.* [2] **60**, 230). Das β-Naphthylhydrazinsalz bildet sich aus β-Naphthylhydrazin und Schwefelkohlenstoff in äther. Lösung (HAUFF, *A.* **253**, 33). — Kaliumsalz. Nadelchen (aus Alkohol). F: 112° (BUSCH, BEST). — β-Naphthylhydrazinsalz  $C_{10}H_{10}N_2 + C_{11}H_{10}N_2S_2$ . Blättchen. F: ca. 145° (Zers.); unlöslich in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol (HAUFF).

**Methylester**  $C_{12}H_{12}N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der ω-[β-Naphthyl]-dithiocarbazinsäure und Methyljodid in Alkohol (BUSCH, BEST, *J. pr.* [2] **60**, 230). — Nadeln von eigentümlichem Geruch. F: 143–144°. Färbt sich an der Luft dunkel.

**Äthylester**  $C_{13}H_{14}N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der ω-[β-Naphthyl]-dithiocarbazinsäure und Äthylbromid oder -jodid in Alkohol (BUSCH, BEST, *J. pr.* [2] **60**, 230). — F: 142–143°.

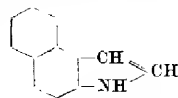
**Benzylester**  $C_{18}H_{16}N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der ω-[β-Naphthyl]-dithiocarbazinsäure und Benzylchlorid in Alkohol (BUSCH, BEST, *J. pr.* [2] **60**, 231). — F: 171°. Bleibt an der Luft längere Zeit unverändert weiß.

**Kohlensäure-oxim-β-naphthylhydrazon**  $C_{11}H_9ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu β-Naphthalinazoformaldoxim  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot OH$ , Syst. No. 2102.

**N-β-Naphthyl-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester - N-carbonsäurechlorid**  $C_{14}H_{13}O_3N_2Cl = C_{10}H_7 \cdot N(COCl) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus N-β-Naphthyl-hydrazin-N'-carbonsäure-äthylester (S. 572) und Phosgen in Benzol-Toluol (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2325). — Nadeln (aus Gasolin). F: 139°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol.

**Brenztraubensäure-β-naphthylhydrazon**  $C_{13}H_{13}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Man versetzt eine heiße alkoholische Lösung von β-Naphthylhydrazin mit etwas mehr als der berechneten Menge Brenztraubensäure (SCHLIEFER, *A.* **236**, 176). — Gelbe Nadeln. F: 166° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Äther und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig.

**Brenztraubensäureäthylester - β-naphthylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von Brenztraubensäure-β-naphthylhydrazon mit Alkohol und konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler (SCHLIEFER, *A.* **236**, 177). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, viel schwerer in Ligroin. Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 195° 4.5-Benzo-indol (β-Naphthindol) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3087).



**Lävulinsäure-β-naphthylhydrazon**  $C_{15}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus β-Naphthylhydrazin und Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) in alkoh. Lösung (STECHE, *A.* **242**, 367). — Krystalle (aus Benzol). — Färbt sich an der Luft bald rot. Beim Erhitzen auf 170–175° entsteht 1-β-Naphthyl-6-oxo-3-methyl-pyridazintetrahydrid  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N = C \cdot CH_3$  (Syst. No. 3563).



**Lävulinsäureäthylester - β-naphthylhydrazon**  $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von Lävulinsäure-äthylester mit β-Naphthylhydrazin in Alkohol (STECHE, *A.* **242**, 368). — Schwach gelbliche Krystalle. F: 129–130°.

**α-Oxo-β-[β-naphthylhydrazono]-propionsäure-β-naphthylhydrazid (?)**  $C_{25}H_{16}O_3N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$  (?). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dibrombrenztraubensäure (Bd. III, S. 624) und 2 Mol.-Gew. salzsaurem β-Naphthylhydrazin in verd. Alkohol

(NASTVOGEL, *A.* **248**, 90). — Krystallisiert aus Aceton in acetonhaltigen gelben Nadelchen, die bei 100° das Aceton verlieren und orangefarbig werden. Schmilzt unter Zersetzung gegen 222°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[ $\beta$ -naphthylhydrazono]-buttersäure ( $\beta$ -Naphthalinazo-acetessigsäure)**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Der Äthylester entsteht aus Acetessigsäureäthylester, gelöst in Kalilauge, und  $\beta$ -Naphthalindiazoniumchlorid; man verseift den Ester durch Kalilauge auf dem Wasserbade (ODDO, *G.* **21** I, 269). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 198—200° (Zers.). —  $KC_{14}H_{11}O_3N_2 + 3 H_2O$ . Tafeln. F: 206—208° (Zers.).

**$\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthylhydrazono]- $\beta$ -benzoylhydrazono-buttersäure-äthylester**  $C_{23}H_{22}O_3N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C : (N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[ $\beta$ -naphthylhydrazono]-buttersäure-äthylester (vgl. den vorangehenden Artikel) und Benzoylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, SCHAUB, *B.* **41**, 2364). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt zwischen 160° und 164° unter Zersetzung. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht 1-Benzoyl-5-oxo-4- $\beta$ -naphthylhydrazono-3-methyl-pyrazolin [4- $\beta$ -Naphthalinazo-1-benzoyl-3-methylpyrazolon-(5)] (Syst. No. 3588).

**p-Chinon-carbonsäure-(2)-[ $\beta$ -naphthylhydrazon]-(4)**  $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu 5- $\beta$ -Naphthalinazo-salicylsäure  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**Toluchinon-mono-carbonsäure-[ $\beta$ -naphthylhydrazon]**  $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_2(CH_3)(CO_2H) : O$ . Vgl. hierzu  $\beta$ -Naphthalin-azo-o-kresotinsäure und  $\beta$ -Naphthalin-azo-m-kresotinsäure  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H) \cdot OH$ , Syst. No. 2143.

**Mesoxalsäure-mononitril- $\beta$ -naphthylhydrazon ( $\beta$ -Naphthalinazocyanessigsäure)**  $C_{13}H_8O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Mesoxalsäure-äthylester-nitril- $\beta$ -naphthylhydrazon (s. u.) mit alkoh. Kalilauge; man zerlegt das erhaltene Kaliumsalz in Wasser mit Salzsäure (MARQUARDT, *J. pr.* [2] **52**, 170). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 150°. —  $KC_{13}H_6O_2N_3$ . Gelbe Blättchen. —  $AgC_{13}H_6O_2N_3$ . Gelb. Zersetzlich.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril- $\beta$ -naphthylhydrazon ( $\beta$ -Naphthalinazo-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{15}H_{10}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **38**, 2268).

a) Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert  $\beta$ -Naphthylamin in Eisessig mit 33%iger Salzsäure und Natriumnitrit, gelöst in möglichst wenig Wasser, und fügt unter Kühlung Cyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 585) hinzu; man führt das durch Natriumacetat gefällte Produkt durch Kalilauge in das Kaliumsalz über und zersetzt dieses in wäbr. Lösung durch Salzsäure (MARQUARDT, *J. pr.* [2] **52**, 169). — F: 124°; 100 g Benzol lösen bei 17° 5,137 g (M.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie auch beim Kochen mit Alkohol in die  $\beta$ -Form (s. u.) über (M.).

b) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man diazotiert  $\beta$ -Naphthylamin in Eisessig mit 33%iger Salzsäure und Natriumnitrit, gelöst in möglichst wenig Wasser, und gibt unter Kühlung Cyanessigsäureäthylester hinzu; man führt das durch Natriumacetat gefällte Produkt durch Kalilauge in das Kaliumsalz über und zerlegt dieses in wäbr. Lösung mit Kohlendioxyd (MARQUARDT, *J. pr.* [2] **52**, 169). Entsteht auch aus der  $\alpha$ -Form durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Kochen mit Alkohol (M.). — F: 145°; 100 g Benzol lösen bei 17° 2,571 g (M.).

**Amino-chinon-imid- $\beta$ -naphthylhydrazon**  $C_{16}H_{14}N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(NH_2) : NH$ . Vgl. hierzu 4- $\beta$ -Naphthalinazo-phenylendiamin-(1.3)  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ , Syst. No. 2183.

**4-Dimethylamino-o-chinon-[ $\beta$ -naphthylhydrazon]-(1)**  $C_{18}H_{17}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : C_6H_3[N(CH_3)_2] : O$ . Vgl. hierzu 6- $\beta$ -Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot OH$ , Syst. No. 2185.

**Thionyl- $\beta$ -naphthylhydrazin**  $C_{10}H_8ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid auf 3 Mol.-Gew.  $\beta$ -Naphthylhydrazin in Äther (MICHAELIS, RUEL, *A.* **270**, 119, 120). Man löst  $\beta$ -Naphthylhydrazin in Eisessig, verdünnt mit Alkohol und fügt Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) hinzu (M., R.). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 136—139° (Zers.).

**Naphthochinon-(1.2)-[1-chlor-naphthyl-(2)-hydrazon]-(1)**  $C_{20}H_{13}ON_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu 1'-Chlor-2-oxy-[1.2'-azonaphthalin]  $C_{10}H_6Cl \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , Syst. No. 2120.



## 6. Monohydrazine $C_nH_{2n-12}N_2$ .

### 1. Hydrazine $C_{12}H_{12}N_2$ .

1. **2-Hydrazino-diphenyl, o-Diphenylthydrazin, o-Xenylthydrazin**  $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man verreibt 10 g 2-Amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1317) mit 200 g gewöhnlicher Salzsäure, diazotiert durch Zusatz von 8 g Natriumnitrit unter Abkühlen und gibt zu der Diazoniumsalzlösung 50 g Zinnchlorür, in 50 g konz. Salzsäure gelöst (GRAEBE, RATEANU, *A.* 279, 267). — Prismen. *F.*: 38°. —  $C_{12}H_{12}N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). —  $2 C_{12}H_{12}N_2 + 2 HCl + SnCl_2$ . Krystalle.

**N,N'-Bis-o-diphenyl-hydrazin, N,N'-Di-o-xenyl-hydrazin, o-Hydrazodiphenyl**  $C_{24}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2,2'-Diphenyl-azoxybenzol (o-Azoxydiphenyl, Syst. No. 2210) durch überschüssiges alkoholisches Schwefelammonium bei 110—125° (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] 63, 459). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 182°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Färbt sich an der Luft langsam rosa. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure 3,3'-Diphenyl-benzidin (Bd. XIII, S. 291).

2. **4-Hydrazino-diphenyl, p-Diphenylthydrazin, p-Xenylthydrazin**  $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man suspendiert 10 g salzsaures 4-Amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1318) in 80 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (*D.*: 1,19), gibt in das auf 0° abgekühlte Gemisch 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in wäßr. Lösung und gießt die entstandene Diazoniumsalzlösung langsam zu einer gekühlten Mischung von 40 g Zinnchlorür und 40 g rauchender Salzsäure (H. MÜLLER, *B.* 27, 3106). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 135—136°. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin. —  $C_{12}H_{12}N_2 + HCl$ . Blättchen.

**N-Phenyl-N'-p-diphenyl-hydrazin, N-Phenyl-N'-p-xenyl-hydrazin**  $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Benzolazo-diphenyl (Syst. No. 2103) mit alkoh. Schwefelammonium in der Kälte (LOCHER, *B.* 21, 911). Durch Erwärmen einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von 4-Benzolazo-diphenyl mit Zinkstaub (BANDROWSKI, PROKOPECZKO, *C.* 1904 I, 1491). — Nadeln oder Blätter (aus verd. Alkohol). *F.*: 127° (*L.*), 122° (*B.*, *P.*). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin (*B.*, *P.*). — Beim Sättigen der Lösung des N-Phenyl-N'-p-diphenyl-hydrazins in trockenem kaltem Benzol mit Chlorwasserstoff entstehen 4-Amino-3-anilino-diphenyl (Bd. XIII, S. 213) und 5-Phenyl-diphenylin (Bd. XIII, S. 273) (DZIURZYŃSKI, *C.* 1908 II, 948). Gibt mit Essigsäureanhydrid je nach den Bedingungen die beiden isomeren Monoacetylderivate (S. 577) (EKKENPREIS, *C.* 1907 I, 1789) und das N,N'-Diacetyl-N-phenyl-N'-p-diphenyl-hydrazin (S. 577) (*L.*).


**N,N'-Bis-p-diphenyl-hydrazin, N,N'-Di-p-xenyl-hydrazin, p-Hydrazodiphenyl**  $C_{24}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Nitro-diphenyl (Bd. V, S. 583) durch überschüssigen Zinkstaub und alkoh. Kali (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] 63, 449). Aus 4,4'-Diphenyl-azoxybenzol (Syst. No. 2210) durch Schwefelammonium im geschlossenen Rohr bei 115—125° (*F.*, *R.*). — Farblose Blättchen. *F.*: 167—169°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Oxydiert sich, besonders in feuchtem Zustande, an der Luft sehr schnell zu Bis-p-diphenyl-diimid (Syst. No. 2103). Wird durch Salzsäure bei 100° gespalten zu 4-Amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1318) und Bis-p-diphenyl-diimid.

**Isopropyliden-p-diphenylthydrazin, Aceton-p-xenylhydrazon**  $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Hydrazino-diphenyl und Aceton (H. MÜLLER, *B.* 27, 3107). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 86—87°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Aceton.

**Benzal-p-diphenylthydrazin, Benzaldehyd-p-xenylhydrazon**  $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Hydrazino-diphenyl und Benzaldehyd (H. M., *B.* 27, 3107). — Schwach gelbe Nadeln. *F.*: 153°. Leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin.

**Acetophenon-p-diphenylthydrazon, Acetophenon-p-xenylhydrazon**  $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Zusammenschmelzen des 4-Hydrazino-diphenyls mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Acetophenon auf dem Wasserbad (H. M., *B.* 27, 3107). — Farblose Blättchen (aus Ligroin). *F.*: 148°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

**p-Chinon-mono-p-diphenylthydrazon, p-Chinon-mono-p-xenylhydrazon**  $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ . Vgl. hierzu Diphenyl-⟨4 azo 4⟩-phenol

  $N : N \cdot \langle \rangle \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**[l-Arabinose]-p-diphenylthydrazon, [l-Arabinose]-p-xenylhydrazon**  $C_{17}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Hydrazino-diphenyl und l-Arabinose (Bd. I, S. 860) in verd. Essigsäure (H. MÜLLER, *B.* 27, 3107). — Farblose Krystalle (aus heißem

verdünntem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 138—140° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Äther.

[d-Glykose]-p-diphenylhydrazon, [d-Glykose]-p-xenylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 4-Hydrazino-diphenyl und d-Glykose (Bd. I, S. 879) in verd. Essigsäure (H. M., B. 27, 3108). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 144°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin.

[d-Galaktose]-p-diphenylhydrazon, [d-Galaktose]-p-xenylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 4-Hydrazino-diphenyl und d-Galaktose (Bd. I, S. 909) in verd. Essigsäure (H. M., B. 27, 3108). — Farblose Nadeln. Schmilzt bei 157—158° unter Zersetzung. Auch in heißem Wasser nur schwer löslich.

N'(?)-Acetyl-N-p-diphenylhydrazin, N'(?)-Acetyl-N-p-xenylhydrazin  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3(?)$ . B. Aus 4-Hydrazino-diphenyl und Essigsäureanhydrid (H. M., B. 27, 3106). — Blättchen (aus Alkohol). F: 203°. Fast unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

N oder N'-Acetyl-N-phenyl-N'-p-diphenylhydrazin, N oder N'-Acetyl-N-phenyl-N'-p-xenylhydrazin  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 176° aus N-Phenyl-N'-p-diphenylhydrazin durch Stehenlassen mit der zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nötigen Menge Essigsäureanhydrid; das ausgeschiedene Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich zuerst das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 217° ausscheidet; aus der Mutterlauge gewinnt man durch Einengen die isomere Verbindung (BANDROWSKI, PROKOPECZKO, C. 1904 I, 1491; EHRENTREIS, C. 1907 I, 1789). — Blättchen. F: 217°; sehr wenig löslich in Alkohol (B., P.).

N' oder N-Acetyl-N-phenyl-N'-p-diphenylhydrazin, N' oder N-Acetyl-N-phenyl-N'-p-xenylhydrazin  $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 176° (B., P., C. 1904 I, 1491; E., C. 1907 I, 1789).

N,N'-Diacetyl-N-phenyl-N'-p-diphenylhydrazin, N,N'-Diacetyl-N-phenyl-N'-p-xenylhydrazin  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus N-Phenyl-N'-p-diphenylhydrazin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (LOCHER, B. 21, 912). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich teilweise gegen 190° und schmilzt bei 202—203°.

4-Phenyl-1 oder 2-p-diphenylthiosemicarbazid, 4-Phenyl-1 oder 2-p-xenylthiosemicarbazid  $C_{15}H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Hydrazino-diphenyl und Phenylsenföl in Alkohol (H. MÜLLER, B. 27, 3106). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

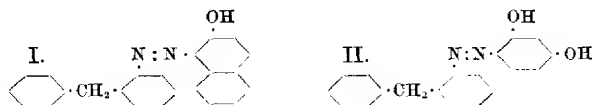
## 2. Hydrazine $C_{13}H_{14}N_2$ .

1. 2-Hydrazino-diphenylmethan, 2-Benzyl-phenylhydrazin  $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ .

N,N'-Bis-[2-benzyl-phenyl]hydrazin, 2,2'-Dibenzyl-hydrazobenzol, o-Hydrazodiphenylmethan  $C_{26}H_{24}N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-diphenylmethan (Bd. V, S. 593) mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung, neben 2-Amino-diphenylmethan (Bd. XII, S. 1322) (CARRÉ, C. r. 148, 101; Bl. [4] 5, 119; A. ch. [8] 19, 216). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 148—149°; fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer in heißem Alkohol und den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin; wird durch Quecksilberoxyd zu 2,2'-Dibenzyl-azobenzol (Syst. No. 2103) oxydiert, durch verd. Säuren in 4,4'-Diamino-3,3'-dibenzyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 291) umgelagert (C., C. r. 148, 102, 672; Bl. [4] 5, 120, 277 Anm.; A. ch. [8] 19, 217).

Naphthochinon-(1.2)-[2-benzyl-phenylhydrazon]-(1)  $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu Diphenylmethan-(2 azo 1)-naphthol-(2) (Formel I), Syst. No. 2120.

Oxy-chinon-mono-[2-benzyl-phenylhydrazon]  $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(OH) : O$ . Vgl. hierzu Diphenylmethan-(2 azo 4)-resorcin (Formel II), Syst. No. 2126.



2. *a-Hydrazino-diphenylmethan, Benzhydrylhydrazin*  $C_{13}H_{14}N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Benzophenon-hydrazon (Bd. VII, S. 417) mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Natriumamalgam in 96%igem Alkohol bei höchstens  $+20^\circ$ ; die Flüssigkeit wird mit verd. Salzsäure angesäuert und im Vakuum eingeeengt; man stellt durch Versetzen mit Kaliumnitrat und verd. Salpetersäure das ziemlich schwer lösliche Nitrat dar; durch Zerlegung des Nitrats mit starker Kalilauge gewinnt man die Base (DARAPSKY, *J. pr.* [2] 67, 126). — Weiße Krystalle von basischem Geruch. Sintert bei  $50^\circ$ , schmilzt bei  $58-59^\circ$ .  $Kp_{13}$ :  $188^\circ$ . Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Ligroin. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von Diphenylmethan und *a.a.β.β.*-Tetraphenyl-äthan (Bd. V, S. 739). Oxydiert sich rasch an der Luft. Reduziert ammoniakalische Silberlösung und kalte FEHLINGSche Lösung langsam. Wird in Benzollösung durch Quecksilberoxyd zu *a.a.β.β.*-Tetraphenyl-äthan oxydiert. Siedende Salzsäure spaltet in salzsaures Hydrazin und Diphenyl-chlor-methan. —  $C_{13}H_{14}N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei  $209^\circ$  unter Zersetzung. Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert. —  $C_{13}H_{14}N_2 + HNO_2$ . *B.* Aus dem Hydrochlorid und Natriumnitrit in Wasser (D.). Blättchen. F:  $83-84^\circ$ . Zersetzt sich leicht. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Bildet mit warmer verdünnter Schwefelsäure ein gelbes Öl und viel Stickstoffwasserstoffsäure. Mit kalter verdünnter Essigsäure entsteht N-Nitroso-N-benzhydrylhydrazin (S. 579). —  $C_{13}H_{14}N_2 + HNO_3$ . Blätter (aus heißem Wasser). F:  $182-183^\circ$  (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat  $C_{13}H_{14}N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Grüngelbe Tafeln (aus Alkohol). F:  $160^\circ$  (Zers.).

*N.N'*-Dibenzhydryl-hydrazin, *a.a'*-Hydrazo-diphenylmethan  $C_{26}H_{24}N_2 = [(C_6H_5)_2CH \cdot NH]_2$ . *B.* Beim Kochen von Bis-diphenylmethylen-hydrazin (Bd. VII, S. 418) in Alkohol mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Natriumamalgam, neben Benzhydrylamin (Bd. XII, S. 1323) (DA., *J. pr.* [2] 67, 115, 180). Beim Kochen von Benzophenon-benzhydrylhydrazon (s. u.) in Alkohol mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Natriumamalgam (DA., *J. pr.* [2] 67, 179). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei  $120^\circ$  und schmilzt gegen  $133^\circ$ . Löslich in 30 Tln. siedendem Alkohol. — Zersetzt sich bei  $150-160^\circ$  vollkommen unter Bildung von *a.a.β.β.*-Tetraphenyl-äthan. Ist gegen Luft beständig. Wird durch Quecksilberoxyd in Alkohol oder in Benzol zu *a.a.β.β.*-Tetraphenyl-äthan unter Abspaltung von Stickstoff oxydiert. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure (D: 1,11) Diphenylchlor-methan und salzsaures Hydrazin. Liefert mit Säurechloriden nur Monoacylderivate; bei energischer Einw. tritt Spaltung ein. —  $C_{26}H_{24}N_2 + HCl$ . Blättchen. F:  $205^\circ$  (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

*Benzal-benzhydrylhydrazin, Benzaldehyd-benzhydrylhydrazon*  $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus salzsaurem Benzhydrylhydrazin, in viel Wasser gelöst, durch Benzaldehyd (DA., *J. pr.* [2] 67, 176). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $85^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther. Verschmiert beim Aufbewahren. — Gibt mit Natriumnitrit und Eisessig Benzaldehyd-[N-nitroso-benzhydrylhydrazon] (S. 579).

*Benzophenon-benzhydrylhydrazon*  $C_{26}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Benzhydrylhydrazin und Benzophenon unter Zusatz von etwas Alkohol im geschlossenen Rohre auf  $150^\circ$  (DA., *J. pr.* [2] 67, 177). — Prismen (aus Alkohol). F:  $91^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther. — Ist luftbeständig. Wird durch Natriumamalgam in siedendem Alkohol zu *N.N'*-Dibenzhydryl-hydrazin (s. o.) reduziert.

*Benzophenon-acetylbenzhydrylhydrazon*  $C_{28}H_{24}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Benzophenon-benzhydrylhydrazon mit Essigsäureanhydrid (DA., *J. pr.* [2] 67, 178). — Tafelchen (aus Alkohol). F:  $145^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

*N-Acetyl-N.N'*-dibenzhydryl-hydrazin  $C_{28}H_{26}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus *N.N'*-Dibenzhydryl-hydrazin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (DA., *J. pr.* [2] 67, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $158^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol.

*N.N'*-oder *N'.N'*-Diäcetyl-N-benzhydryl-hydrazin  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot N_2H(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Benzhydrylhydrazin und 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (DA., *J. pr.* [2] 67, 169). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $197-198^\circ$ . Ziemlich löslich in Alkohol.

*N-Benzoyl-N.N'*-dibenzhydryl-hydrazin  $C_{33}H_{28}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus *N.N'*-Dibenzhydryl-hydrazin mit Benzoylchlorid und calcinierter Soda in siedendem Benzol (DA., *J. pr.* [2] 67, 189). — Prismen (aus Alkohol). Sintert bei  $150^\circ$ , schmilzt bei  $155^\circ$ . Löslich in etwa 20 Tln. siedenden Alkohols.

*N.N'*-oder *N'.N'*-Dibenzoyl-N-benzhydryl-hydrazin  $C_{27}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot N_2H(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Benzhydrylhydrazin und Benzoylchlorid durch Natronlauge (DA., *J. pr.* [2] 67, 117, 119, 169). Beim Kochen von salzsaurem Benzhydrylhydrazin in Benzol

mit Benzoylchlorid in Gegenwart von calcinierter Soda (DA.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 262°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

**1 oder 2-Benzhydryl-semicarbazid**  $C_{14}H_{15}ON_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  oder  $(C_6H_5)_2CH \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Frage der Konstitution vgl. BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2319, 2325. — *B.* Man erwärmt salzsaures Benzhydrylhydrazin und Kaliumcyanat in Wasser auf dem Wasserbad (DA., *J. pr.* [2] 67, 171). — Blätter (aus Wasser). Sintert bei 150°, schmilzt gegen 160°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (DA.).

**4-Phenyl-1 oder 2-benzhydryl-thiosemicarbazid**  $C_{20}H_{19}N_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $(C_6H_5)_2CH \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2319, 2328. — *B.* Aus Benzhydrylhydrazin und Phenylsenföf (Bd. XII, S. 453) in Alkohol (DA., *J. pr.* [2] 67, 171). — Prismen (aus Alkohol). F: 163° bis 164°; fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol (DA.).

**N-Nitroso-N-benzhydryl-hydrazin**  $C_{13}H_{13}ON_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(NO) \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem Benzhydrylhydrazin durch Natriumnitrit in verd. Essigsäure unter Eiskühlung (DA., *J. pr.* [2] 67, 136). — Nadeln (aus Ligroin). F: 92—93°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol; gibt mit alkoh. Eisenchloridlösung Purpurfärbung (DA., *J. pr.* [2] 67, 136). — Wird durch warme verdünnte Säuren in Benzhydrylamin (Bd. XII, S. 1323), Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) und Stickstoffwasserstoffsäure zerlegt [wahrscheinlich unter intermediärer Bildung des nicht isolierten Benzhydrylazids  $(C_6H_5)_2CH \cdot N_3$ ] (DA., *J. pr.* [2] 67, 165).

**N-Nitroso-N'-benzal-N-benzhydryl-hydrazin**, Benzaldehyd-[N-nitroso-benzhydrylhydrazon]  $C_{20}H_{17}ON_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Nitroso-N-benzhydryl-hydrazin (s. o.) und Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart einiger Tropfen verd. Schwefelsäure (DA., *J. pr.* [2] 67, 164). Aus Benzal-benzhydrylhydrazin (S. 578) in wenig Eisessig durch konz. Natriumnitritlösung (DA., *J. pr.* [2] 67, 177). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96° (Zers.).

**N-Nitroso-N'-diphenylmethylen-N-benzhydryl-hydrazin**, Benzophenon-[N-nitroso-benzhydrylhydrazon]  $C_{26}H_{21}ON_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(NO) \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Benzophenon-benzhydrylhydrazon (S. 578), gelöst in Eisessig, und konzentrierter wäßriger Natriumnitritlösung (DA., *J. pr.* [2] 67, 178). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 80—81° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

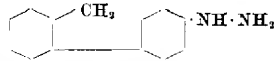
**N-Nitroso-N'-salicylal-N-benzhydryl-hydrazin**, Salicylaldehyd-[N-nitroso-benzhydrylhydrazon]  $C_{20}H_{17}O_2N_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus N-Nitroso-N-benzhydryl-hydrazin (s. o.) und Salicylaldehyd in Alkohol in Gegenwart einer Spur verd. Schwefelsäure (DA., *J. pr.* [2] 67, 164). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100° (Zers.).

**N-Nitroso-N,N'-dibenzhydryl-hydrazin**  $C_{26}H_{23}ON_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus N,N'-Dibenzhydryl-hydrazin durch Natriumnitrit oder Isoamylnitrit in Eisessig in der Kälte (DA., *J. pr.* [2] 67, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

## 7. Monohydrazine $C_nH_{2n-14}N_2$ .

### 1. 2-Hydrazino-fluoren, [Fluorenyl-(2)]-hydrazin

$C_{13}H_{12}N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* 12 g Fluoren-diazoniumchlorid-(2) (Syst. No. 2196) werden in 500 g Wasser gelöst, und 36 g einer 40%igen, mit 33%iger Natronlauge neutralisierten Natriumdisulfitlösung hinzugegeben; die zuerst rotbraune, dann gelbe Flüssigkeit wird mit 500 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit 40 g Zinkstaub und 100 ccm 50%iger Essigsäure versetzt; sobald sie farblos geworden ist, filtriert man und vermischt das Filtrat noch heiß mit  $\frac{1}{3}$  Vol. rauchender Salzsäure; das ausfallende Hydrochlorid wird mit Ammoniak zerlegt, der Niederschlag unter möglichstem Luftabschluß filtriert und im Vakuum getrocknet (DIELS, *B.* 34, 1762). — Blättchen (aus Alkohol), vierseitige Tafeln (aus Chloroform). Sintert bei 165°, schmilzt bei 170—171° (korr.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther. — Hydrochlorid (Blättchen) und Sulfat sind in Wasser schwer löslich.



**Isopropyliden-[fluorenyl-(2)]-hydrazin**, Aceton-[fluorenyl-(2)-hydrazon]  $C_{16}H_{16}N_2 = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus [Fluorenyl-(2)]-hydrazin in 50%iger Essigsäure und Aceton (DIELS, *B.* 34, 1764). — Bräunliche Tafelchen (aus Alkohol). Sintert bei ca. 125°, schmilzt bei 137—138° (korr.).

**Benzal-[fluorenyl-(2)]-hydrazin**, Benzaldehyd-[fluorenyl-(2)-hydrazon]  $C_{20}H_{16}N_2 = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man fügt zur Lösung von [Fluorenyl-(2)]-hydrazin in 50%iger



unter Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist smaragdgrün.

Naphthochinon-(1,2)-[phenanthryl-(9)-hydrazon]-(1)  $C_{24}H_{16}ON_2 = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_7 : O$ . Vgl. hierzu Phenanthren- $\langle 9 \text{ azo } 1 \rangle$ -naphthol-(2) (Formel II, auf S. 580), Syst. No. 2120.

3. 9-Hydrazinomethylen-fluoren  $C_{14}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle C : CH \cdot NH \cdot NH_2$  bzw.

9-Hydrazonomethyl-fluoren  $C_{14}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH : CH : N \cdot NH_2$ .

9-Phenylhydrazinomethylen-fluoren  $C_{20}H_{16}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle C : CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 9-Formyl-fluoren-phenylhydrazon  $C_{20}H_{16}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH : CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , S. 151.

## 9. Monohydrazine $C_nH_{2n-20}N_2$ .

### 1. Hydrazine $C_{19}H_{18}N_2$ .

1. 4-Hydrazino-triphenylmethan  $C_{19}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ .

Naphthochinon - (1,2) - [4 - benzhydryl - phenylhydrazon]-(1)  $C_{29}H_{22}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ . Vgl. hierzu Triphenylmethan- $\langle 4 \text{ azo } 1 \rangle$ -naphthol-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2120.



2.  $\alpha$ -Hydrazino-triphenylmethan, [Triphenylcarbin]-hydrazin  $C_{19}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Neben N,N'-Bis-[triphenylcarbin]-hydrazin (S. 582) bei der Umsetzung von Triphenylchlormethan (Bd. V, S. 700) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (WIELAND, B. 42, 3024). — Zähes Harz. Zersetzt sich bereits beim Kochen in mäßig hoch siedenden Lösungsmitteln. — Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die mit verd. Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Hydrochlorids in der Kälte entsteht Triphenylazidomethan (Bd. V, S. 708). Bei kurzem Kochen des Hydrochlorids in Alkohol spaltet sich salzsaures Hydrazin ab. Bei der Einw. von Bromwasser auf das Hydrochlorid wird Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) gebildet. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Hydrochlorid goldgelb unter Spaltung in Triphenylcarbinol und Hydrazin. [Triphenylcarbin]-hydrazin liefert mit Triphenylchlormethan in Äther N,N'-Bis-[triphenylcarbin]-hydrazin und Bis-triphenylmethyl-peroxyd (Bd. VI, S. 716). —  $C_{19}H_{18}N_2 + HCl$ . Täfelchen (aus siedendem Alkohol + Äther). Schmilzt bei 133° unter geringer Zersetzung. Merkwürdig löslich in Wasser, aber nicht ohne geringe hydrolytische Zersetzung.

N-Phenyl-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin  $C_{25}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Versetzen einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Triphenylbrommethan (Bd. V, S. 704) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (GOMBERG, B. 30, 2044). — Darst. Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von Triphenylchlormethan (Bd. V, S. 700) in absol. Äther mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. frisch destillierten Phenylhydrazins bei gewöhnlicher Temperatur; man filtriert vom abgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin ab und verdunstet sodann das Filtrat; man mischt das rohe N-Phenyl-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin mit Alkohol und krystallisiert aus heißem absolutem Alkohol um (GOMBERG, BERGER, B. 36, 1089). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 136—137° (G., B.). — Oxydiert sich äußerst leicht, am besten beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und arseniger Säure) zu  $\alpha$ -Benzolazo-triphenylmethan (Syst. No. 2103) (G., Am. Soc. 20, 775; G., B.).

N-[3-Chlor-phenyl]-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin  $C_{25}H_{21}N_2Cl = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus Triphenylbrommethan und 3-Chlor-phenylhydrazin (S. 424) in Äther (GOMBERG, CAMPBELL, Am. Soc. 20, 787). — Farblose Krystalle (aus Äther). F: 150°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin  $C_{25}H_{21}N_2Cl = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus Triphenylbrommethan und 4-Chlor-phenylhydrazin (S. 425) in Äther (G., C., Am. Soc. 20, 787). — F: 145°.

N-[3-Brom-phenyl]-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin  $C_{25}H_{21}N_2Br = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . B. Aus Triphenylbrommethan und 3-Brom-phenylhydrazin (S. 433) in Äther (G., C., Am. Soc. 20, 788). — F: 149°.

**N-[2-Nitro-phenyl]-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin**  $C_{25}H_{21}O_2N_3 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus Triphenylbrommethan und 2-Nitro-phenylhydrazin (S. 454) in Äther (G., C., *Am. Soc.* 20, 783). — Krystalle. F: 168°. Löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

**N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin**  $C_{25}H_{21}O_2N_3 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus Triphenylbrommethan und 3-Nitro-phenylhydrazin (S. 460) in Äther (G., C., *Am. Soc.* 20, 784). — Rötlichbraune Krystalle (aus Äther). F: 165°. Löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Ligroin.

**N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin**  $C_{25}H_{21}O_2N_3 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus Triphenylbrommethan und 4-Nitro-phenylhydrazin (S. 468) in Äther (G., C., *Am. Soc.* 20, 785). — Rötliche Nadeln (aus Äther). F: 170°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin.

**N-p-Tolyl-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin**  $C_{26}H_{24}N_2 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Triphenylbrommethan und p-Tolylhydrazin (S. 510) in Äther (G., C., *Am. Soc.* 20, 782). — F: 157°. Löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

**N-α-Naphthyl-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin**  $C_{26}H_{24}N_2 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus Triphenylbrommethan und α-Naphthylhydrazin (S. 561) in Äther (G., C., *Am. Soc.* 20, 789). — Würfel. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin.

**N,N'-Bis-[triphenylcarbin]-hydrazin, α,α'-Hydrazotriphenylmethan**  $C_{38}H_{32}N_2 = [(C_6H_5)_3C \cdot NH]_2$ . *B.* Aus Triphenylchlormethan und Hydrazinhydrat in Alkohol, neben [Triphenylcarbin]-hydrazin (WIELAND, *B.* 42, 3021). — Tafeln (aus 1 Tl. siedendem Benzol + 2 Tln. siedendem Alkohol). Schmilzt bei 209° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in warmem Benzol und warmem Chloroform, ziemlich löslich in siedendem Eisessig (ca. 1 : 75), unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Gasolin. — Ist gegen Luft, Silberoxyd, Bleidioxyd und wäßr. Kaliumpermanganat beständig. Sofortige Oxydation zu Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) und Stickstoff erfolgt, wenn man eine gesättigte Kaliumpermanganatlösung in die kalte Eisessiglösung tropfen läßt. Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Chromsäure sowie mit Natriumnitritlösung in Eisessig. Brom in Eisessig verwandelt in das Triphenylbrommethan-perbromid  $C_{19}H_{15}Br + 5Br$  (Bd. V, S. 704). Beim Behandeln mit Brom und Soda-lösung in Gegenwart von Benzol entstehen Stickstoff und Triphenylmethyl, das sich weiter zu Bistriphenylmethyl-peroxyd (Bd. VI, S. 716) oxydiert. Mit Jod in Benzol bildet sich das Triphenyljodmethan-perjodid  $C_{19}H_{15}I + 5I$  (Bd. V, S. 706). Beim Kochen mit Zinkstaub und wenig Eisessig entstehen Ammoniak und Triphenylcarbinol. Mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure tritt die orangefarbene Färbung des Zinnchlorür-Doppelsalzes des Triphenylchlor-methans auf. Konz. Schwefelsäure löst orangegelb unter Spaltung in Triphenylcarbinol und Hydrazin. Mit äther. Salzsäure fällt aus der Benzollösung das Hydrochlorid.

**N'-Acetyl-N-[triphenylcarbin]-hydrazin**  $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus [Triphenylcarbin]-hydrazin und Essigsäureanhydrid (WIELAND, *B.* 42, 3026). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (Zers.).

**2. α-Hydrazino-4,4',4''-trimethyl-triphenylmethan, [Tri-p-tolyl-carbin]-hydrazin**  $C_{22}H_{24}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot NH \cdot NH_2$ .

**N-Phenyl-N'-[tri-p-tolyl-carbin]-hydrazin**  $C_{28}H_{28}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Tri-p-tolyl-chlormethan (Bd. V, S. 713) und Phenylhydrazin in Äther (MOTH-wurf, *B.* 37, 3160). — Farblose Krystalle. Oxydiert sich in Methylalkohol an der Luft zu Benzolazo-tri-p-tolyl-methan (Syst. No. 2103).

## B. Dihydrazine.

### 1. Dihydrazin $C_nH_{2n+4}N_4$ .

**1.4-Dihydrazino-cyclohexan**  $C_6H_{16}N_4 = H_2N \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot NH_2$ .

**1.4-Bis-phenylhydrazino-cyclohexan**  $C_{18}H_{24}N_4 = C_6H_{10}(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Ent-steht in einer festen und einer flüssigen Form beim Behandeln des Bis-phenylhydrazons des Cyclohexandions-(1.4) (S. 164) mit Alkohol und Natrium; man destilliert im Dampfstrom

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Hand-buchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* 452, 10.

und wäscht den Rückstand mit Alkohol, welcher die flüssige Form aufnimmt (BAEYER, NOYES, *B.* **22**, 2174).

Feste Form. F: 147—148°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Flüssige Form. Läßt sich durch Fällen der alkoh. Lösung mit Oxalsäure in das Oxalat  $2C_{18}H_{22}N_4 + C_2H_2O_4 + H_2O$  überführen.

## 2. Dihydrazine $C_nH_{2n-2}N_4$ .

### Dihydrazine $C_6H_{10}N_4$ .

#### 1. 1.3-Dihydrazino-benzol, m-Phenylendihydrazin $C_6H_{10}N_4 = C_6H_4(NH \cdot NH_2)_2$ .

Dibenzal-m-phenylendihydrazin  $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_4(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Man erhitzt 10 g Resorcin (Bd. VI, S. 796), 10 g Hydrazinsulfid und 40 g 50%iges Hydrazinhydrat auf 120° und schüttelt das Produkt in verd. Schwefelsäure mit Benzaldehyd (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **78**, 158). — Grauweiße Krystalle (aus Xylol). F: 247—248°.

Bis-[a-carboxy-äthyliden]-m-phenylendihydrazin, m-Phenylen-bis-brenztraubensäurehydrazon  $C_{12}H_{14}O_4N_4 = C_6H_4[NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Man erhitzt 10 g Resorcin, 10 g Hydrazinsulfid und 40 g 50%iges Hydrazinhydrat auf 120° und schüttelt das Produkt in verd. Schwefelsäure mit Brenztraubensäure (F., *Er.*, *J. pr.* [2] **78**, 159). — Gelber Niederschlag (aus ammoniakalischer Lösung mit verd. Schwefelsäure). F: 191°.

#### 2. 1.4-Dihydrazino-benzol, p-Phenylendihydrazin $C_6H_{10}N_4 = C_6H_4(NH \cdot NH_2)_2$ .

$N\beta \cdot N\beta'$ -Diguanyl-p-phenylendihydrazin, p-Phenylen-bis-aminoguanidin  $C_8H_{14}N_8 = C_6H_4[NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2]_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von p-Chinon-bis-guanylhyaazon (Bd. VII, S. 630) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zink und Salzsäure (THELE, BARLOW, *A.* **302**, 319). — Wird von Eisenchlorid in p-Chinon-bis-guanylhyaazon zurückverwandelt. —  $C_8H_{14}N_8 + 2HCl$ . Krystalle. Schmilzt gegen 223°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

## 3. Dihydrazine $C_nH_{2n-8}N_4$ .

### Dihydrazine $C_{10}H_{12}N_4$ .

1. 2.3-Dihydrazino-naphthalin, [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin  $C_{10}H_{12}N_4 = C_{10}H_6(NH \cdot NH_2)_2$ . *B.* Ein inniges Gemisch von 30 g 2.3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 982) und 10 g Hydrazinsulfid wird mit 15 cem absol. Alkohol und 30 cem Hydrazinhydrat am Rückflußkühler erhitzt (FRANZEN, *B.* **38**, 268; *J. pr.* [2] **76**, 213). — Krystallisiert aus Benzol in fast weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156° (Zers.), aus Alkohol in rotbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156° (Zers.), aus Wasser in rotbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168° (Zers.) und aus Amylalkohol in bräunlichgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 175° bis 176° (Zers.) (F., *J. pr.* [2] **76**, 214). Schwer löslich in organischen Solvenzien (300 cem siedendes Benzol lösen ca. 1 g); leicht löslich in verd. Säuren (F., *B.* **38**, 268; *J. pr.* [2] **76**, 214). — Reduziert FEHLINGSCHE Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung (F., *B.* **38**, 268; *J. pr.* [2] **76**, 215). Liefert beim Kochen mit 15%iger Salzsäure 2.3-Azimino-naphthalin (Syst. No. 3811), mit einer wäbr. Kupfersulfatlösung Naphthalin, mit wäbr. Kupfersulfatlösung und konz. Salzsäure 2.3-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 544) (F., *J. pr.* [2] **76**, 217, 218). Gibt mit der berechneten Menge Benzaldehyd Dibenzal-[naphthylen-(2.3)]-dihydrazin] (S. 584), mit überschüssigem Benzaldehyd das Naphthimidazol-Derivat

$C_{10}H_6 < \frac{N(N:CH \cdot C_6H_5)}{N(N:CH \cdot C_6H_5)} > CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3489) (F., *J. pr.* [2] **76**, 229). —  $C_{10}H_{12}N_4 + 2HCl$ . Weiß, krystallinisch. Besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (F., *B.* **38**, 269; *J. pr.* [2] **76**, 215). —  $C_{10}H_{12}N_4 + H_2SO_4$ . Weiße blättrige Krystalle ohne scharfen Schmelzpunkt; das getrocknete Salz ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (F., *J. pr.* [2] **76**, 216). — Essigsäures Salz.  $C_{10}H_{12}N_4 + 2C_2H_4O_2$ . Nadeln. F: 141—142° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Wasser (F., *J. pr.* [2] **76**, 217). — Pikrat.  $C_{10}H_{12}N_4 + 2C_6H_3O_2N_3$ . Dunkelmessinggelbe Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (F., *J. pr.* [2] **76**, 217).

Diisopropyliden-[naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin], [Naphthylen-(2.3)]-bis-acetonhydrazon  $C_{16}H_{20}N_4 = C_{10}H_6[NH \cdot N : C(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin (s. o.) beim Übergießen mit Aceton (F., *J. pr.* [2] **76**, 223). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Färbt sich an der Luft rotbraun.



**Dibenzal-[naphthylen-(2.3)-di-hydrazin]**  $C_{24}H_{20}N_4 = C_{10}H_6(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin (S. 583) und der berechneten Menge Benzaldehyd in siedendem Alkohol (F., *B.* 38, 269; *J. pr.* [2] 76, 221). Aus der berechneten Menge Benzaldehyd und [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin, das in Wasser durch Zusatz der erforderlichen Menge Säure gelöst ist (F., *J. pr.* [2] 76, 221). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 205° (Zers.); schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser (F., *B.* 38, 269; *J. pr.* [2] 76, 221). — Liefert mit überschüssigem Benzaldehyd das Naphthimidazol-Derivat  $C_{10}H_6 \langle \begin{smallmatrix} N(N : CH \cdot C_6H_5) \\ N(N : CH \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3489) (F., *B.* 38, 269; *J. pr.* [2] 76, 212, 230).

**Bis-[3-chlor-benzal]-[naphthylen-(2.3)-di-hydrazin]**  $C_{24}H_{16}N_4Cl_2 = C_{10}H_6(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl)_2$ . *B.* Aus [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin (S. 583) in siedendem Alkohol mit der berechneten Menge 3-Chlor-benzaldehyd (Bd. VII, S. 234) (F., *J. pr.* [2] 76, 222). — Gelbe Nadelchen. F: 192–193°. Schwer löslich in Alkohol.

**Bis-[methyl-phenyl-methylen]-[naphthylen-(2.3)-di-hydrazin]**, [Naphthylen-(2.3)]-bis-acetophenonhydrazon  $C_{26}H_{24}N_4 = C_{10}H_6[NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$ . *B.* Aus [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin (S. 583) und Acetophenon (Bd. VII, S. 271) in siedendem Alkohol (F., *J. pr.* [2] 76, 223). — Braungelbe Blättchen. F: 144°. Schwer löslich in Alkohol.

**Nß-[3'-diacetyl-naphthylen-(2.3)-di-hydrazin]**  $C_{14}H_{16}O_2N_4 = C_{10}H_6(NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Eintragen von [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin (S. 583) in die 5-fache Menge Essigsäureanhydrid unterhalb 40° (F., *J. pr.* [2] 76, 220). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 231° (Zers.).

**1.1'-[Naphthylen-(2.3)]-di-semicarbazid**  $C_{12}H_{14}O_2N_6 = C_{10}H_6(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus salzsaurem [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin (S. 583) in Wasser mit Kaliumcyanat (F., *J. pr.* [2] 76, 219). — Flockiger Niederschlag. F: 234–235° (Zers.). Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Salzsäure beim Erwärmen unter Bräunung.

**4.4'-Diphenyl-1.1'-[naphthylen-(2.3)]-bis-thiosemicarbazid**, **1.1'-[Naphthylen-(2.3)]-bis-[4-phenyl-thiosemicarbazid]**  $C_{24}H_{22}N_6S_2 = C_{10}H_6(NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin (S. 583) und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol beim Kochen (F., *J. pr.* [2] 76, 220). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 166° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

**Bis-[α-carboxy-äthyliden]-[naphthylen-(2.3)-di-hydrazin]**, [Naphthylen-(2.3)]-bis-brenztraubensäurehydrazon  $C_{16}H_{16}O_4N_4 = C_{10}H_6[NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Aus [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin (S. 583) und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (F., *J. pr.* [2] 76, 224). Aus salzsaurem [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin in Wasser mittels Brenztraubensäure (F.). — Gelbe Nadeln. F: 180° (Zers.). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

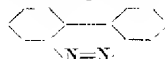
**2. 2.7-Dihydrazino-naphthalin, [Naphthylen-(2.7)]-di-hydrazin**  $C_{10}H_{12}N_4 = C_{10}H_6(NH \cdot NH_2)_2$ . *B.* In geringer Menge als Nebenprodukt neben 7-Hydrazino-2-oxy-naphthalin (S. 613) aus 2.7-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 985) und Hydrazinsulfid beim Erhitzen mit 45%igem Hydrazinhydrat (FRANZEN, DEIBEL, *J. pr.* [2] 78, 148). — Schwer löslich in siedendem Alkohol.

**Dibenzal-[naphthylen-(2.7)-di-hydrazin]**  $C_{24}H_{20}N_4 = C_{10}H_6(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus [Naphthylen-(2.7)]-di-hydrazin (s. o.) mit Benzaldehyd in siedendem Alkohol (F., D., *J. pr.* [2] 78, 155). — Gelblichgrüne Masse. F: 186,5°.

## 4. Dihydrazine $C_nH_{2n-10}N_4$ .

### 1. Dihydrazine $C_{12}H_{14}N_4$ .

**1. 2.2'-Dihydrazino-diphenyl, [Diphenylen-(2.2')] -di-hydrazin**  $C_{12}H_{14}N_4 = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man trägt unter Kühlung die Lösung von 2,8 g Natriumnitrit in die Lösung von 3,6 g 2.2'-Diamino-diphenyl (Bd. XIII, S. 210) in wenig Wasser + 8 ccm 38%iger Salzsäure ein, gießt die erhaltene Lösung unter Kühlung in Natriumsulfidlösung (dargestellt durch Neutralisieren von 25 ccm 40%iger Natriumdisulfidlösung mit Natronlauge) ein, erwärmt dann auf 60°, versetzt mit 60 ccm 50%iger Essigsäure und dann mit Zinkstaub bis zur Entfärbung; die filtrierte und rasch bis auf 100 ccm eingedampfte Lösung wird kalt mit 100 ccm rauchender Salzsäure versetzt (TAUBER, *B.* 20, 2271). — Blättchen (aus Benzol). F: 110°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und heißem Benzol, ziemlich leicht in Äther und in siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Unbeständig. Geht bei mehrstündigem Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Einschlußrohr auf 150° in Ammoniak und Phenazon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3487) über. —  $C_{12}H_{14}N_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Tafeln. Schwer löslich.



**2.2'-Bis-[\beta-acetyl-hydrazino]-diphenyl**  $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . B. Beim Kochen von [Diphenylen-(2.2')]-di-hydrazin mit Eisessig (TAÜBER, B. 29, 2272). — Krystalle (aus Eisessig). Sintert oberhalb 240°, schmilzt bei 250—260° und geht dabei in Acetamid und Phenazon über. Sehr schwer löslich.

**2. 4.4'-Dihydrazino-diphenyl, [Diphenylen-(4.4')]-di-hydrazin**  $C_{12}H_{14}N_4 = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Man diazotiert Benzidin (Bd. XIII, S. 214) in salzsaurer Lösung, trägt die erhaltene Bisdiazoniumsalzlösung unter guter Kühlung in die salzsaure Lösung von Zinnchlorür ein, erhitzt hierauf auf dem Wasserbade, kocht mit Wasser auf und filtriert; das ausgeschiedene Hydrochlorid zerlegt man durch Natriumacetat (ARHEIDT, A. 239, 208). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 165—167° (A.). Merkwürdig löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol, Äther und Chloroform, leichter in Eisessig und Aceton (A.). Reduziert FEHLINGSche Lösung bereits in der Kälte (A.). Eignet sich zum Nachweis und zur Abscheidung des Formaldehyds (NEUBERG, B. 32, 1961).

**4.4'-Bis-methylenhydrazino-diphenyl, [Diphenylen-(4.4')]-bis-formaldehyd-hydrazon**  $(C_{14}H_{14}N_4)_x = (CH_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot CH_2)_x$ . B. Aus salzsaurem [Diphenylen-(4.4')]-di-hydrazin (s. o.) und Formaldehyd in verd. Lösungen (NEUBERG, B. 32, 1961). — Gelbe Nadelchen. Färbt sich bei 166° orange, sintert bei 202°, schmilzt bei ca. 220° zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die sich bei 240° zersetzt.

**4.4'-Bis-isopropylidenhydrazino-diphenyl, [Diphenylen-(4.4')]-bis-aceton-hydrazon**  $C_{18}H_{22}N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2]_2$ . B. Beim Auflösen von [Diphenylen-(4.4')]-di-hydrazin in Aceton (ARHEIDT, A. 239, 211). — Schmilzt unter Zersetzung bei 197—199°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Sehr unbeständig. Zerfällt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 220° unter Bildung von 2.2'-Dimethyl-diindolyl-(5.5') (Syst. No. 3489) und Diphenyl (Bd. V, S. 576).

**4.4'-Bis-(methyl-acetyl-methylen)-hydrazino]-diphenyl**  $C_{20}H_{22}O_2N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . B. Aus diazotiertem Benzidin bei der Einw. auf Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 794) in essigsaurer Lösung (FAVREL, Bl. [3] 27, 339). — Rötliche Krystalle (aus Nitrobenzol oder Anilin). F: 283—284°.

**4.4'-Bis-(äthyl-acetyl-methylen)-hydrazino]-diphenyl**  $C_{22}H_{26}O_2N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . B. Aus diazotiertem Benzidin bei der Einw. auf Äthyl-acetylaceton (Bd. I, S. 794) in essigsaurer Lösung (F., Bl. [3] 27, 342). — Rote Krystalle (aus Nitrobenzol oder Anilin). F: 292—294°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

**4.4'-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-diphenyl (Diphenyl-4.4'-bis-azoacetyl-aceton)**  $C_{22}H_{22}O_4N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2]_2$ . B. Aus diazotiertem Benzidin und Acetylaceton (Bd. I, S. 777) in essigsaurer Lösung (F., C. r. 128, 318; Bl. [3] 27, 329). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 258—260°; löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Alkalien. Ist gegen Natronlauge sehr beständig und wird erst durch Schmelzen mit Ätznatron bei 180° zersetzt. Die Dinatriumverbindung reagiert nicht mit Methyljodid, wohl aber mit Dimethylsulfat unter Bildung von 4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(diacetyl-methylen)-hydrazino]-diphenyl (s. u.). —  $Na_2C_{22}H_{20}O_4N_4$ . Rötliche Krystalle (aus Aceton oder Pyridin).

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(diacetyl-methylen)-hydrazino]-diphenyl**  $C_{24}H_{26}O_4N_4 = [-C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2]_2$ . B. Aus der Dinatriumverbindung des 4.4'-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-diphenyls (s. o.) und Dimethylsulfat (F., Bl. [3] 27, 331). — Rötliche Krystalle (aus Alkohol). F: 168—170°.

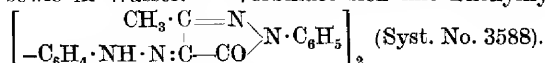
**4.4'-Bis- $\beta$ -benzoyl-hydrazino]-diphenyl**  $C_{26}H_{22}O_2N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$ . B. Aus 4.4'-Bis-benzoylazo-diphenyl  $[-C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$  (Syst. No. 2104) in Benzol-Lösung durch Reduktion mit Phenylhydrazin (PONZIO, G. 39 I, 665). — F: 245°. Unlöslich in organischen Solvenzen.

**4.4'-Disemicarbazino-diphenyl, 1.1'-[Diphenylen-(4.4')]-di-semicarbazid**  $C_{14}H_{16}O_2N_6 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$ . B. Aus salzsaurem [Diphenylen-(4.4')]-di-hydrazin und Kaliumcyanat in wäbr. Lösung (ARHEIDT, A. 239, 209). — Nadelchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 306—308°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in Eisessig. Verbindet sich mit Säuren.

**4.4'-Bis-[( $\alpha$ -carboxy-äthyliden)-hydrazino]-diphenyl, [Diphenylen-(4.4')]-bis-brenztraubensäurehydrazon**  $C_{18}H_{18}O_4N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H]_2$ . B. Beim Eingießen wäbr. Brenztraubensäurelösung in eine wäbr. Lösung von salzsaurem [Diphenylen-(4.4')]-di-hydrazin (ARHEIDT, A. 239, 211). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 197—198°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in Aceton.

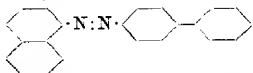
**4.4'-Bis-[(acetyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl (Diphenyl-4.4'-bis-azoacetessigsäureäthylester)**  $C_{24}H_{26}O_6N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Man gießt die Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') [erhalten aus 20 g Benzidin,

48 ccm 33,8%iger Salzsäure und 46,8 g Natriumnitritlösung (1:2) mit 49,7 g Acetessigester (Bd. III, S. 632) unter Umrühren in eine eiskalte Auflösung von 28 g Ätzkali in 280 g Wasser (WEDEKIND, A. 295, 333). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 197—198° unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in Eisessig (+ etwas Alkohol) und in Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol, schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln, sowie in Wasser. — Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu der Verbindung



**4.4'-Bis-[(benzoyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl** (Diphenyl-4.4'-bis-azobenzoylessigsäureäthylester)  $C_{34}H_{30}O_6N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Aus Benzoylacetessigester (Bd. X, S. 817) und diazotiertem Benzidin in essigsaurer Lösung (BÜLOW, HALLER, B. 35, 926). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 187°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger gut in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Gibt keine Eisenchloridreaktion.

[Diphenylen-(4.4')]-[naphthochinon-(1.2)-hydrazon-(1)]-[mesoxalsäure-äthylesternitril-hydrazon]  $C_{22}H_{20}O_3N_5 = O \cdot C_{10}H_6 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Vgl. hierzu das Mesoxalsäureäthylesternitril-Derivat des 4-Hydrazino-diphenyl-4'azo 1-naphthols-(2) (s. nebenstehende Formel), Syst. No. 2188.



**4.4'-Bis-[(dicarboxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl**, [Diphenylen-(4.4')]-bis-mesoxalsäurehydrazon (Diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäure)  $C_{18}H_{14}O_6N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$ . B. Man verseift 10 g [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäurediäthylester-hydrazon] (s. u.) mit 10 g Ätznatron in 100 ccm Alkohol und reinigt das Rohprodukt durch wiederholtes Auflösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit Alkohol (FAVRE, Bl. [3] 27, 317). — Hellgelbes Pulver. Unlöslich in der Kälte in den üblichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Versuch, die Lösung durch Erhitzen herbeizuführen. — Tetranatriumsalz. Gelbes Pulver.

**4.4'-Bis-[(dicarbomethoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl**, [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuredimethylester-hydrazon] (Diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäuredimethylester)  $C_{22}H_{22}O_6N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$ . B. Aus diazotiertem Benzidin und Malonsäuredimethylester (Bd. II, S. 572) in essigsaurer Lösung (F., Bl. [3] 27, 318; C. r. 128, 830). — Gelbe Krystalle (aus Toluol oder Xylol). F: 217—220°. Unlöslich in Alkohol und Äther.

**4.4'-Bis-[(dicarbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl**, [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäurediäthylester-hydrazon] (Diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäurediäthylester)  $C_{26}H_{30}O_6N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$ . B. Aus diazotiertem Benzidin und Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) in essigsaurer Lösung (F., Bl. [3] 27, 314; C. r. 128, 829). — Hellgelbe Blättchen (aus Toluol). F: 178—180°. Unlöslich in wäßrigen und alkoholischen Alkalien. — Die Dinatriumverbindung reagiert weder mit Alkyljodiden noch mit Säurechloriden. —  $Na_2C_{26}H_{28}O_6N_4$ . Rötliches Krystallpulver (aus Pyridin).

**4.4'-Bis-[(carboxy-cyan-methylen)-hydrazino]-diphenyl**, [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremononitril-hydrazon] (Diphenyl-4.4'-bis-azocyanessigsäure)  $C_{18}H_{12}O_4N_6 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CN) \cdot CO_2H]_2$ . B. Das Tetranatriumsalz entsteht durch Lösen des [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazons] (S. 587) in warmer verdünnter Natronlauge und darauffolgende Ausfällung mit Alkohol; die freie Säure entsteht aus der Lösung des Tetranatriumsalzes durch Zusatz von verd. Salzsäure (LAX, J. pr. [2] 63, 16). — Schwer zu reinigender Niederschlag. —  $Na_4C_{18}H_8O_4N_6$ . Nadeln. Frisch bereitet in Wasser leicht löslich. — Silbersalz. Dunkelroter Niederschlag. Schwärzt sich rasch.

**4.4'-Bis-[(carbomethoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-diphenyl**, [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremethylesternitril-hydrazon] (Diphenyl-4.4'-bis-azocyanessigsäuremethylester)  $C_{20}H_{16}O_4N_6 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, B. 38, 2268).

Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. B. Man diazotiert Benzidin, fügt zur Diazoniumsalzlösung eine Lösung von Cyanessigsäuremethylester (Bd. II, S. 584), sodann verd. Natronlauge, bis der hierbei entstehende Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und fällt mit Salzsäure (FAVRE, Bl. [3] 27, 114). Beim Umkrystallisieren der  $\beta$ -Form aus siedendem Nitrobenzol (F., Bl. [3] 27, 114). — Gelbe Nadelchen. F: 270°. Schwer löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol, sonst unlöslich.

Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. B. Man verfährt zunächst, wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, fällt aber die alkalische Lösung nicht durch Salzsäure, sondern durch Sättigen mit Kohlendioxyd (F., Bl. [3] 27, 114). Gelbe Krystalle. F: 228—230°.

Natriumsalz  $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_6$ . *B.* Man versetzt eine methylalkoholische Lösung von Natrium mit fein gepulvertem [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremethylesternitril-hydrazon] und läßt die Lösung verdunsten (F., *Bl.* [3] 27, 115).

**4.4'-Bis-[(carbäthoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-diphenyl, [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazon] (Diphenyl-4.4'-bis-azocyanessigsäure-äthylester)**  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6 = [-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert Benzidin, fügt zur Diazoniumsalzlösung Cyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 585), sodann verd. Natronlauge bis der hierbei entstehende Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und fällt mit Salzsäure (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 107, 108). Man versetzt eine alkoh. Lösung des Natriumsalzes (s. u.) mit verd. Salzsäure (LAX, *J. pr.* [2] 63, 18) oder mit äther. Benzoylchloridlösung (F., *Bl.* [3] 27, 109). Beim Umkrystallisieren der  $\beta$ -Form aus heißem Benzoylchlorid (F., *Bl.* [3] 27, 109). — Gelbe Krystalle. *F.*: 233° (L.), 234° (F., *Bl.* [3] 27, 109).

Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man verfährt zunächst, wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, fällt aber die alkal. Lösung nicht durch Salzsäure, sondern durch Sättigen mit Kohlendioxyd (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 108). Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoh. Lösung des Natriumsalzes (LAX, *J. pr.* [2] 63, 18). Beim Umkrystallisieren der  $\alpha$ -Form aus siedendem Anilin- oder Nitrobenzollösungen (F., *Bl.* [3] 27, 108). — Rötliche Krystalle. *F.*: 204—206° (F., *Bl.* [3] 27, 108), 208° (L.). Löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol (F., *Bl.* [3] 27, 108), in Pyridin und in einem Gemisch von Aceton und Alkohol, sonst unlöslich (L.).

Salze.  $\text{Na}_2\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6$ . *B.* Durch Eintragen der Lösung von [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazon] in Pyridin in alkoh. Natriumäthylat und Fällen mit Äther (LAX, *J. pr.* [2] 63, 18). Beim Eintragen von fein gepulvertem [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazon] in absolut-alkoholische Natriumäthylatlösung (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 109). Rotgelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser (L.), löslich in Alkohol und Aceton (F.). — Silbersalz. Brauner Niederschlag (F.).

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(carbomethoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-diphenyl, N.N'-Dimethyl-N.N'-[diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremethylesternitril-hydrazon]**  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6 = [-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3]_2$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremethylesternitril-hydrazons] (S. 586) und Methyljodid in siedendem Methylalkohol (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 115). — Gelbes Krystallpulver. *F.*: 276—277°. Löslich in siedendem Nitrobenzol und Anilin.

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(carbäthoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-diphenyl, N.N'-Dimethyl-N.N'-[diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazon]**  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_6 = [-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz des [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazons] (s. o.) und Methyljodid beim Kochen in benzolischer Suspension (F., *Bl.* [3] 27, 110). — Gelbe Blättchen. *F.*: 210—212°.

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -äthyl- $\beta$ -(carbäthoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-diphenyl, N.N'-Diäthyl-N.N'-[diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazon]**  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_6 = [-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz des [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazons] (s. o.) und Äthyljodid beim Kochen in absolut-alkoholischer Suspension (F., *Bl.* [3] 27, 112). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). *F.*: 144—145°.

**4-[ $\beta$ -(Carbäthoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-4'-[ $\beta$ -(carbäthoxy-cyan-methylen)- $\alpha$ -benzoyl-hydrazino]-diphenyl**  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz des [Diphenylen-(4.4')]-bis-mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazons] (s. o.) und Benzoylchlorid beim kurzen Kochen in Xylol-Suspension (F., *Bl.* [3] 27, 113). — *F.*: 198—200°.

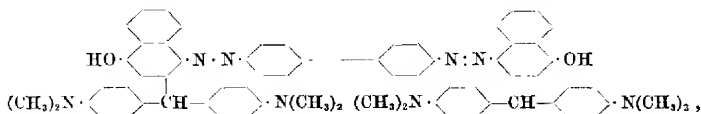
**4.4'-Bis-[(benzoyl-äthoxalyl-methylen)-hydrazino]-diphenyl (Diphenyl-4.4'-bis-azobenzoylbrenztraubensäureäthylester)**  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4 = [-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . *B.* Aus Benzoylbrenztraubensäure-äthylester (Bd. X, S. 815) und diazotiertem Benzidin in salzsaurer, besser in essigsaurer Lösung (BÜLOW, *B.* 37, 2209). — Braunes Pulver. Löslich in Alkalien mit gelbbrauner, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

**4.4'-Bis-[(methoxalyl-carbomethoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl (Diphenyl-4.4'-bis-azooxalessigsäuredimethylester)**  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_4 = [-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3]_2$ . *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. diazotiertem Benzidin in essigsaurer Lösung auf 2 Mol.-Gew. Oxalessigsäuredimethylester (Bd. III, S. 780) in Äther bei 0° (RABISCHONG, *Bl.* [3] 31, 89). — Rotes, etwas lichtempfindliches Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Löslich in Anilin und Nitrobenzol.

**4.4'-Bis-[(äthoxalyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl (Diphenyl-4.4'-bis-azooxalessigsäurediäthylester)**  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_4 = [-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. diazotiertem Benzidin in essigsaurer Lösung und 2 Mol.-

Gew. Oxalessigsäurediäthylester (Bd. III, S. 782) in alkoh. Lösung bei 0° (RABISCHONG, *Bl.* [3] 27, 983). — Carminrote Krystalle (aus Xylol). F: 130—131° (R., *Bl.* [3] 27, 983). Leicht löslich in Xylol (R., *Bl.* [3] 27, 983). Löslich in ätzenden und kohlensaurer Alkalien (R., *Bl.* [3] 81, 88). Gibt mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure eine rasch in Rot übergehende blaue Färbung (R., *Bl.* [3] 31, 87). — Bildet ein in Wasser lösliches, gegen Kohlendioxyd beständiges Dinatriumsalz (R., *Bl.* [3] 27, 985).

[Diphenylen-(4,4')]·bis-[2-(4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-naphthochinon-(1,4)-hydrazon-(1)]  $C_{36}H_{62}O_2N_8 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C_{10}H_5(O) \cdot CH(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2]_2$ . Vgl. hierzu Diphenyl-4,4'-bis-azo-4-[3-(4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-naphthol-(1)]



Syst. No. 2185.

**4,4'-Bis-[α-nitroso-hydrazino]-diphenyl**  $C_{12}H_{13}O_2N_8 = [-C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH_2]_2$ . *B.* Aus salzsaurem [Diphenylen-(4,4')]·di-hydrazin (S. 585) und der berechneten Menge Natriumnitrit in wäbr. Lösung (AREBIDT, *A.* 239, 210). — Schmilzt unter Zersetzung bei 112—113°. Sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig.

**2. 4,4'-Dihydrazino-diphenylmethan**  $C_{13}H_{16}N_4 = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion des Kaliumsalzes der Diphenylmethan-bis-diazosulfonsäure-(4,4') (Syst. No. 2104) mit Zinkstaub und Essigsäure in der Siedehitze und Zusatz von Salzsäure zur Lösung (FINGER, *J. pr.* [2] 74, 155). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139° bis 140° —  $C_{13}H_{16}N_4 + 2 HCl$ . Grauweiße Blättchen.

**4,4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{15}H_{20}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2]_2$ . *B.* Durch Reduktion des 4,4'-Bis-methylnitrosamino-diphenylmethans (Bd. XIII, S. 244) mit Zinkstaub und Essigsäure in Wasser und Alkohol unterhalb 20° (v. BRAUN, *B.* 41, 2172). — Schneeweiße Krystallmasse (aus Alkohol). F: 102°; schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in Ligroin; löslich in verd. Säuren (v. B., *B.* 41, 2173). — Gibt mit salpetriger Säure 4,4'-Bis-methylnitrosamino-diphenylmethan (v. B., *B.* 41, 2173, 2175). Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden und Ketonen: v. B., *B.* 41, 2170, 2604. Liefert bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) in essigsaurer, etwas verd. Schwefelsäure enthaltender Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3491); analog verläuft die Reaktion mit 1-Methyl-cyclohexanon-(3)  $\left[ \begin{array}{c} H_3C-CH_2-C-N(CH_3) \\ H_3C-CH_2-C- \end{array} \right]_2 CH_2$  (Bd. VII, S. 15) und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 18) (v. B., *B.* 41, 2604). — Hydrochlorid. F: 190° (Zers.); schwer löslich in heißem Alkohol (v. B., *B.* 41, 2173).

Verbindung  $C_{17}H_{18}N_4$  (?), vielleicht  $H_2C \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \end{array}$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan (s. o.) und Glyoxal (Bd. I, S. 759) (v. B., *B.* 41, 2178). — Gelber Niederschlag. F: 230—282° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Pyridin, in anderen Lösungsmitteln fast unlöslich.

**4,4'-Bis-[α-methyl-β-methylen-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{17}H_{20}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH_2]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan (s. o.) in essigsaurer Lösung und wäbriger Formaldehydlösung (v. B., *B.* 41, 2175). — Blättchen (aus Alkohol + wenig Wasser). Schmilzt bei 137°, erweicht jedoch schon etwas vorher. Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Alkohol.

**4,4'-Bis-[α-methyl-β-äthyliden-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{19}H_{24}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot CH_3]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan (s. o.) und Acetaldehyd (v. B., *B.* 41, 2175). — F: 114°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

**4,4'-Bis-[α-methyl-β-butylden-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{23}H_{32}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Butyraldehyd (v. B., *B.* 41, 2175). — F: 71°. Schwer löslich in Alkohol.

**4,4'-Bis-[α-methyl-β-önanthyliden-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{29}H_{44}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Önanthol (Bd. I, S. 695) (v. B., *B.* 41, 2175). — F: 57°. Schwer löslich in Alkohol.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -citryliden-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{36}H_{48}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH : CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Citral (Bd. I, S. 753) in essigsaurer Lösung (v. B., *B.* 41, 2176). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 107°–108°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -benzal-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{26}H_{28}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH : C_6H_5]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) (v. B., *B.* 41, 2176). — Graues Pulver. Erweicht bei 214° und schmilzt bei 220°. Löslich in Pyridin, unlöslich in Alkohol.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(methyl-phenyl-methylen)-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{31}H_{32}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan in essigsaurer Lösung und Acetophenon (Bd. VII, S. 271) in wäßrig-alkoholischer Lösung (v. B., *B.* 41, 2178). — Gelbe Krystalle. *F.*: 105°. Löslich in heißem Alkohol.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -cuminal-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{35}H_{40}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH : C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Cuminal (Bd. VII, S. 318) (v. B., *B.* 41, 2176). — *F.*: 169°. Löslich in Pyridin, unlöslich in Alkohol.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -cinnamal-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{33}H_{32}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH : CH : C_6H_5]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) (v. B., *B.* 41, 2177). — Gelbe Krystallmasse. *F.*: 203°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(diphenyl-methylen)-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{41}H_{36}N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(C_6H_5)_2]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Benzophenon (Bd. VII, S. 410) (v. B., *B.* 41, 2178). — Tiefgelbe blättrige Krystallmasse (aus Chloroform + Alkohol). Sintert von 120° an etwas zusammen und schmilzt bei 152°.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -acetonyliden-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{24}H_{24}O_2N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH : CO \cdot CH_3]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Methylglyoxal (Bd. I, S. 762) (v. B., *B.* 41, 2179). — Graues Pulver. *F.*: 185°. Fast unlöslich in Alkohol.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -salicylal-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{26}H_{26}O_2N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH : C_6H_4 \cdot OH]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (v. B., *B.* 41, 2176). — Weiß. *F.*: 200°; sintert vorher etwas zusammen. Löslich in Alkali mit gelber Farbe.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -anisal-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{31}H_{32}O_2N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH : C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) (v. B., *B.* 41, 2176). — *F.*: 195°. Löslich in Pyridin, unlöslich in Alkohol.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -benzoyl-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{29}H_{28}O_2N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$ . *B.* Beim Schütteln von 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. B., *B.* 41, 2174). — Schwach bläuliche Krystallmasse. Erweicht bei 176° und schmilzt bei 181°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

**4,4'-Bis-[1-methyl-semicarbazino]-diphenylmethan**  $C_{17}H_{22}O_2N_6 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung (v. B., *B.* 41, 2173). — Weißes Pulver. *F.*: 232°. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**4,4'-Bis-[1-methyl-4-phenyl-thiosemicarbazino]-diphenylmethan**  $C_{29}H_{30}N_6S_2 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) beim Erwärmen auf dem Wasserbade (v. B., *B.* 41, 2173). — Weißes Pulver (aus Chloroform-Alkohol). *F.*: 211°. Unlöslich in warmem Alkohol, löslich in Chloroform.

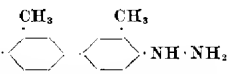
**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -( $\alpha$ -carboxy-äthyliden)-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{21}H_{22}O_4N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) (v. B., *B.* 41, 2179). — Gelbe Krystallkrusten (aus Äther + Chloroform). *F.*: 100° (Zers.). Schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform.

**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(2,2-dicarboxy-benzal)-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{33}H_{28}O_8N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) (v. B., *B.* 41, 2180). — Gelbe Krystalle (aus wäbr. Aceton). Erweicht bei 60°, schmilzt bei 78°, zersetzt sich bei 90° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Schwer löslich in Äther, leicht in Aceton. Löst sich in Alkohol unter geringer Zersetzung.

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzal)-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{35}H_{38}O_8N_4 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Durch Zusatz einer essigsäuren Lösung des 4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethans (S. 588) zu einer heißen wäßrigen Lösung von Opiansäure (Bd. X, S. 990) (v. B., *B.* 41, 2177). — Undeutliche krystallinische, grünliche Flocken (aus Alkohol-Chloroform + Ligroin). *F.*: 220°. Nicht merklich löslich in Alkohol und Chloroform, löslich im Gemisch der beiden Lösungsmittel; löslich in Soda.

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(4-dimethylamino-benzal)-hydrazino]-diphenylmethan**  $C_{33}H_{38}N_6 = CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus 4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (S. 588) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) (v. B., *B.* 41, 2176). — Grüner Niederschlag. *F.*: 209°. Leicht löslich in Chloroform; leicht löslich in Mineralsäuren.

### 3. 4.4'-Dihydrazino-3.3'-dimethyl-diphenyl, [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')] - di-hydrazin

$C_{14}H_{18}N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert  $H_2N \cdot NH \cdot$    $\cdot NH \cdot NH_2$  o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) in schwefelsaurer Lösung, setzt das 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumsulfat-(4.4') mit Natriumsulfatlösung um und reduziert das hierbei erhaltene Natriumsalz der 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2104) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (SCHULTZ, ROHDE, VICARI, *A.* 352, 116). — Gibt bei der Destillation mit Kupferacetat m.m'-Ditolyl (Bd. V, S. 609).

**4.4'-Bis-[(methyl-acetyl-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')] - bis-[diacetyl-monohydrazon]**  $C_{22}H_{26}O_2N_4 = [-C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . *B.* Aus diazotiertem o-Tolidin und Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 791) in alkoholisch-essigsaurer Lösung bei 0° (FAYREL, *Bl.* [3] 27, 340). — Scharlachrote Nadeln (aus Anilin). *F.*: 240—242°.

**4.4'-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl (3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azoacetylaceton)**  $C_{24}H_{26}O_4N_4 = [-C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus Acetylaceton (Bd. I, S. 777) und diazotiertem o-Tolidin in essigsaurer Lösung (*F.*, *C. r.* 128, 319; *Bl.* [3] 27, 332). — Rote Nadeln (aus siedendem Anilin oder Nitrobenzol). *F.*: 250—252°. —  $Na_2C_{24}H_{24}O_4N_4$ . Rote Blättchen (aus Aceton oder Pyridin). Unlöslich in Wasser und Alkohol (*F.*, *Bl.* [3] 27, 333).

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(diacetyl-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl**  $C_{26}H_{30}O_4N_4 = [-C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CO \cdot CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des 4.4'-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyls (s. o.) und Dimethylsulfat (*F.*, *Bl.* [3] 27, 333). — Rote Krystalle (aus Chloroform). *F.*: 247—248°.

**4.4'-Bis-[(dicarboxy-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')] - bis-mesoxalsäurehydrazon (3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäure)**  $C_{20}H_{18}O_8N_4 = [-C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)_2]_2$ . *B.* Man kocht 10 g [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')] - bis-[mesoxalsäurediäthylester-hydrazon] (s. u.) kurze Zeit mit 10 g Ätznatron in 100 ccm Alkohol (*F.*, *Bl.* [3] 27, 320). — Orange gelbe Blättchen (aus Aceton). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 195—200°.

**4.4'-Bis-[(dicarbomethoxy-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')] - bis-[mesoxalsäuredimethylester-hydrazon] (3.3'-Dimethyl-diphenyl-diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäuredimethylester)**  $C_{34}H_{26}O_8N_4 = [-C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus diazotiertem o-Tolidin und Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 572) in essigsaurer Lösung (*F.*, *C. r.* 128, 830; *Bl.* [3] 27, 321). — Rötliche Krystalle (aus Nitrobenzol). *F.*: 210—212°.

**4.4'-Bis-[(dicarbäthoxy-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')] - bis-[mesoxalsäurediäthylester-hydrazon] (3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäurediäthylester)**  $C_{26}H_{34}O_8N_4 = [-C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$ . *B.* Aus diazotiertem o-Tolidin und Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) in essigsaurer Lösung (*F.*, *C. r.* 128, 830; *Bl.* [3] 27, 319). — Orangerote Kryställchen. *F.*: 188° bis 190°. Löslich in Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Chloroform und Aceton, schwer löslich in absol. Alkohol. —  $Na_2C_{28}H_{32}O_8N_4$ . Rote Kryställchen (aus Aceton oder Pyridin).

**4.4'-Bis-[(carboxy-cyan-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')] - bis-[mesoxalsäuremononitril-hydrazon] (3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azocyanessigsäure)**  $C_{26}H_{16}O_4N_6 = [-C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N : C(N \cdot CO_2H)]_2$ . *B.* Durch Verseifung von [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')] - bis-[mesoxalsäuremethylester-nitril-hydrazon] (S. 591) mit methylalkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (*F.*, *Bl.* [3] 27, 121). — Goldgelbe Blättchen. *F.*: 243—244°.

**4.4'-Bis-[(carbomethoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, [3.3'-Dimethyl-diphenyl-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremethylesternitril-hydrazon] (3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azocyanessigsäuremethylester)**  $C_{22}H_{20}O_4N_6 = [-C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256), kuppelt mit Cyanessigsäuremethylester (Bd. II, S. 584) in alkalischer Lösung und fällt mit Salzsäure (F., *C. r.* 127, 117; *Bl.* [3] 27, 119). Beim Umkrystallisieren der  $\beta$ -Form aus siedendem Nitrobenzol (F.). — Rötliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 270—272°.

Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man verfährt zunächst wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, fällt aber die alkalische Lösung nicht mit Salzsäure, sondern durch Sättigen mit Kohlendioxyd (F., *Bl.* [3] 27, 119). — Gelbes Pulver. F: 225—227°.

Natriumsalz  $Na_2C_{22}H_{18}O_4N_6$ . *B.* Aus der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form durch methylalkoholische Natronlauge (F., *Bl.* [3] 27, 120). — Rote Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin.

**4.4'-Bis-[(carbäthoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, [3.3'-Dimethyl-diphenyl-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazon] (3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azocyanessigsäureäthylester)**  $C_{24}H_{24}O_4N_6 = [-C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert o-Tolidin, kuppelt die Diazoniumsalzlösung mit Cyanessigester (Bd. II, S. 585) in alkal. Lösung und fällt mit Salzsäure (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 116). Durch Fällen einer alkoh. Lösung des Natriumsalzes (s. u.) mit der berechneten Menge konz. Salzsäure (LAX, *J. pr.* [2] 63, 20). — F: 174—175° (L.). Löslich in kaltem Chloroform (F.).

Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man verfährt zunächst wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, fällt aber die alkal. Lösung nicht mit Salzsäure, sondern durch Sättigen mit Kohlendioxyd (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 116). Durch Fällen einer alkoh. Lösung des Natriumsalzes (s. u.) mit Kohlendioxyd (LAX, *J. pr.* [2] 63, 20). Beim Umkrystallisieren der  $\alpha$ -Form aus siedendem Nitrobenzol (F., *Bl.* [3] 27, 116). Beim Erhitzen der  $\alpha$ -Form über ihren Schmelzpunkt (L.; F., *Bl.* [3] 27, 117). — Rötliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 222° (L.), 224° bis 226° (F., *Bl.* [3] 27, 116). Unlöslich in kaltem Chloroform (F., *Bl.* [3] 27, 117).

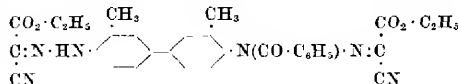
Salze.  $Na_2C_{24}H_{20}O_4N_6$ . *B.* Aus der Pyridinlösung der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form des Esters durch alkoh. Natriumäthylat und Äther (LAX, *J. pr.* [2] 63, 20). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Silbersalz. Gelbes Pulver (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 117).

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(carbomethoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, N.N'-Dimethyl-N.N'-[3.3'-dimethyl-diphenyl-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremethylesternitril-hydrazon]**  $C_{24}H_{24}O_4N_6 = [-C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ . *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des [3.3'-Dimethyl-diphenyl-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremethylesternitril-hydrazons] (s. o.) mit Methyljodid und Methylalkohol (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 120). — Gelbe Krystalle (aus siedendem Nitrobenzol). F: 266—267°.

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(carbäthoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, N.N'-Dimethyl-N.N'-[3.3'-dimethyl-diphenyl-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazon]**  $C_{26}H_{28}O_4N_6 = [-C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes des [3.3'-Dimethyl-diphenyl-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazons] (s. o.) mit Methyljodid in benzolischer Suspension auf dem Wasserbade (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 118). — Gelbe Blättchen. F: 220—222°. Löslich in Benzol.

**4-[ $\beta$ -(Carbäthoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-4'-[ $\beta$ -(carbäthoxy-cyan-methylen)- $\alpha$ -benzoyl-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl**  $C_{31}H_{28}O_5N_6$ , s. untenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes des [3.3'-Dimethyl-diphenyl-(4.4')]-bis-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazons] (s. o.) mit Benzoylchlorid in Xylol (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 118). — Orangefarbene Krystalle. F: 229—230°.

**4.4'-Bis-[äthoxalyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl (3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azooxalessigsäurediäthylester)**  $C_{30}H_{34}O_4N_4 = [-C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. diazotiertem o-Tolidin in essigsaurer Lösung und 2 Mol.-Gew. Oxalessigester (Bd. III, S. 782) in alkoh. Lösung bei 0° (RABISCHONG, *Bl.* [3] 27, 984; 31, 90). — Rote Krystalle (aus Xylol). F: 194° bis 195°. Bildet ein in Wasser lösliches, gegen Kohlendioxyd beständiges Dinatriumsalz.





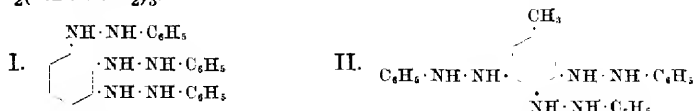
## C. Trihydrazine.

### Trihydrazine $C_n H_{2n} N_6$ .

#### 1. 1.2.3-Trihydrazino-benzol $C_6 H_{12} N_6 = C_6 H_3 (NH \cdot NH_2)_3$ .

1.2.3-Tris-phenylhydrazino-benzol  $C_{24} H_{24} N_6$ , Formel I. Vgl. das Tris-phenylhydrazon des Cyclohexantrions-(1.2.3), S. 180.

#### 2. 3.4.5-Trihydrazino-1-methyl-benzol, 3.4.5-Trihydrazino-toluol $C_7 H_{14} N_6 = CH_3 \cdot C_6 H_2 (NH \cdot NH_2)_3$ .



3.4.5-Tris-phenylhydrazino-1-methyl-benzol  $C_{25} H_{26} N_6$ , Formel II. Vgl. das Tris-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexantrions-(3.4.5), S. 180.

## D. Oxy-hydrazine.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole bezw. Phenole und Hydrazine sind.)

### 1. Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen.

#### a) Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n-6} O$ .

##### 1. Hydrazinoderivate des Oxybenzols (Phenols) $C_6 H_6 O = HO \cdot C_6 H_5$ (Bd. VI, S. 110).

###### Derivate des 2-Hydrazino-phenols.

2-Hydrazino-phenol-methyläther, 2-Hydrazino-anisol, 2-Methoxy-phenylhydrazin  $C_7 H_{10} ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man diazotiert o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit, gießt die Diazoniumchloridlösung in eine Lösung von Natriumsulfid und reduziert das abgeschiedene Natriumsalz der 1-Methoxy-benzoldiazosulfonsäure-(2) (Syst. No. 2112) in wäßr. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure; das gebildete N-[2-Methoxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsaures Natrium (S. 595) erwärmt man mit rauchender Salzsäure, läßt erkalten, übersättigt mit konz. Natronlauge und schüttelt mit Äther aus. Die über Pottasche entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand destilliert; das Destillat wird in wenig Alkohol gelöst und vorsichtig mit rauchender Salzsäure versetzt; das gebildete Hydrochlorid krystallisiert man aus Alkohol um und zerlegt es dann mit konz. Ätzkalilösung (REISENEGGER, A. 221, 319). — Nadeln (aus Ligroin). F: 43°. Kp: 240°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Reduziert FEHLINGSche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Quecksilberoxyd. Bräunt sich sehr rasch an der Luft. —  $C_7 H_{10} ON_2 + HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Oxalat  $2C_7 H_{10} ON_2 + C_2 H_2 O_4$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. — Pikrat  $C_7 H_{10} ON_2 + C_6 H_3 O_7 N_3$ . Gelbe Blättchen.

2-Äthoxy-hydrazobenzol  $C_{14} H_{16} ON_2 = C_2 H_5 \cdot O \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6 H_5$ . *B.* Durch Reduktion von 2-Äthoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) mit Zinkstaub in kochender alkoholisch-alkalischer Lösung (JACOBSON, FRANZ, HÖNIGSBERGER, B. 36, 4071). — Nadeln (aus Petroläther). F: 66°.

2.2'-Dimethoxy-hydrazobenzol, o,o'-Hydrazoanisol  $C_{14} H_{16} O_2 N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6 H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 217) bei Gegenwart von Natriumacetat (WÜLFING, D. R. P. 100234; C. 1899 I, 720; BRAND, J. pr. [2] 67, 157; vgl. ELBS, Z. El. Ch. 7, 134, 146). Durch Eintragen von Zinkstaub in

eine 70° heisse Lösung von 2-Nitro-anisol in Methylalkohol und Natronlauge und 8-stdg. Kochen unter Rückfluß (STARKE, *J. pr.* [2] 59, 210; vgl. PAUL, *Z. Ang.* 9, 589). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische-methylalkoholische Lösung von 2,2'-Dimethoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) (STARKE, *J. pr.* [2] 59, 209). — Blättchen. F: 102° (Str.). — Liefert bei Behandlung mit Salzsäure o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) (Str.).

**2,2'-Diäthoxy-hydrazobenzol, o,o'-Hydrazophenetol**  $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 218) bei Gegenwart von Natriumacetat (ELBS, *Z. El. Ch.* 7, 146; vgl. BRAND, *J. pr.* [2] 67, 161). Aus 2,2'-Diäthoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) mit alkoh. Schwefelammonium (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 202). — Nadeln. F: 89° (SCH., M.). Geht beim Destillieren in 2,2'-Diäthoxy-azobenzol über (SCH., M.). Hält sich im trocknen Zustande (SCH., M.). Die Lösungen oxydieren sich bald an der Luft (SCH., M.). Leitet man durch eine heisse Lösung längere Zeit Luft, so findet vollständige Oxydation zu 2,2'-Diäthoxy-azobenzol statt (SCH., M.). Beim Übergießen mit konz. Salzsäure geht 2,2'-Diäthoxy-hydrazobenzol in o-Diphenetidol (Bd. XIII, S. 808) über (SCH., M.).

**2,2'-Bis-[carboxy-methoxy]-hydrazobenzol, o,o'-Hydrazophenoxyessigsäure**  $C_{16}H_{16}O_6N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Nitro-phenoxy-essigsäure (Bd. VI, S. 220) durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in der Hitze (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 55506; *Frül.* 2, 455). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 2,2'-Bis-[carboxy-methoxy]-azobenzol (Syst. No. 2112) in alkoh. Ammoniak (THATE, *J. pr.* [2] 29, 172). — Bei der Zersetzung des Kaliumsalzes mit Essigsäure erhält man eine weiße Verbindung, die sich, ohne zu schmelzen, bei 225—227° zersetzt und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist (TH.). o,o'-Hydrazophenoxyessigsäure wird durch überschüssige starke Salzsäure in der Wärme in das Dilactam der [4,4'-Diamino-diphenyl-(3,3')]bis-glykolsäure  $\begin{matrix} H_2C & O & & O & CH_2 \\ | & / & & \backslash & | \\ OC & \cdot NH & \cdot C_6H_3 & \cdot C_6H_3 & NH & \cdot CO \end{matrix}$  (Syst. No. 4641) übergeführt (B. A. S. F.). —  $K_2C_{16}H_{14}O_6N_2 + 3H_2O$ . Hellgelbe Rhomboeder (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (TH.). —  $BaC_{16}H_{14}O_6N_2 + 2H_2O$ . Niederschlag (TH.).

**2-Benzalhydrazino-anisol, Benzal-2-methoxy-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, MANN, B. 33, 1304.

**2-Acetonylidenhydrazino-anisol, Acetonyliden-2-methoxy-phenylhydrazin, β-Oxo-α-[2-methoxy-phenylhydrazono]-propan, Methylglyoxal-ω-[2-methoxy-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von (nicht näher beschriebenem) β-Oxo-α-[2-methoxy-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit verd. Natronlauge (SCHIFF, VICIANI, B. 30, 1165). — Violettfrote Nadeln. F: 150°.

**2-Salicylaldehydazino-anisol, Salicylal-2-methoxy-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Versetzen der heißen alkoholischen Lösung des 2-Methoxy-phenylhydrazins mit der äquimolekularen Menge Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (AUWERS, A. 365, 314, 322). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°.

**2-Acetoxy-benzaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon], Acetylsalicylaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{16}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Acetylsalicylaldehyd (Bd. VIII, S. 44) und 2-Methoxy-phenylhydrazin in Alkohol (Av., A. 365, 322). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig Salicylaldehyd-[acetyl-(2-methoxy-phenyl)-hydrazon] (s. u.).

**2-Benzoyloxy-benzaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon], Benzoylsalicylaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon]**  $C_{21}H_{18}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoylsalicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) und 2-Methoxy-phenylhydrazin in Alkohol (Av., A. 365, 315, 322). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Petroläther, sonst leicht löslich. — Liefert bei langem Kochen mit Eisessig Salicylaldehyd-[benzoyl-(2-methoxy-phenyl)-hydrazon] (S. 594).

**2-[β-Salicylal-α-acetyl-hydrazino]-anisol, Salicylaldehyd-[acetyl-(2-methoxy-phenyl)-hydrazon]**  $C_{16}H_{16}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Kochen von Acetylsalicylaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon] mit Eisessig (Av., A. 365, 322). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol). F: 120°.

**Acetylsalicylaldehyd-[acetyl-(2-methoxy-phenyl)-hydrazon]**  $C_{18}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Salicylaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon] mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf 120—130° (Av., A. 365, 315, 322). — Weiße Nadeln. F: 155—156°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, sonst leicht löslich.

**2- $[\beta$ -Acetyl-hydrazino]-anisol, N'-Acetyl-N-[2-methoxy-phenyl]-hydrazin**  $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Methoxy-phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (REISENEGGER, *A.* 221, 322). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 125°. Reduziert gelbes Quecksilberoxyd und FEHLINGSche Lösung.

**2- $[\beta$ -Salicylal- $\alpha$ -benzoyl-hydrazino]-anisol, Salicylaldehyd-[benzoyl-(2-methoxy-phenyl)-hydrazon]**  $C_{21}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beilangem Kochen von Benzoylsalicylaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon] mit Eisessig (AUWERS, *A.* 365, 323). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). *F*: 158—159°. Leicht löslich außer in Ligroin und Petroläther.

**Benzoylsalicylaldehyd-[benzoyl-(2-methoxy-phenyl)-hydrazon]**  $C_{28}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzoylsalicylaldehyd-[2-methoxy-phenylhydrazon] und Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (A., *A.* 365, 315, 323). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). *F*: 178°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sonst ziemlich schwer löslich.

**4-Phenyl-2-[2-methoxy-phenyl]-thiosemicarbamid**  $C_{14}H_{15}ON_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Methoxy-phenylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol in Gegenwart von Eisessig (BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4609). — Blättchen. Schmilzt bei 140—141°, erstarrt dann und wird gegen 152° wieder flüssig (Umlagerung in 4-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-thiosemicarbamid).

**4-Phenyl-2-[2-methoxy-phenyl]-1-[3-nitro-benzal]-thiosemicarbamid, 3-Nitro-benzaldehyd-[4-phenyl-2-(2-methoxy-phenyl)-thiosemicarbazon]**  $C_{21}H_{18}O_3N_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch 1½-stdg. Erhitzen von 4-Phenyl-2-[2-methoxy-phenyl]-thiosemicarbamid mit 3-Nitro-benzaldehyd auf dem Wasserbade (B., *R.*, *B.* 42, 4609). — Gelbe Tafelchen (aus Benzol + Gasolin). *F*: 199—200°.

**4-Äthyl-1-[2-methoxy-phenyl]-semicarbamid**  $C_{10}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2-Methoxy-phenylhydrazin und Äthylcarbonimid (Bd. IV, S. 122) in Äther (REISENEGGER, *A.* 221, 322). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 110°. — Reduziert Quecksilberoxyd und FEHLINGSche Lösung.

**4-Methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-thiosemicarbamid**  $C_9H_{13}ON_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Methoxy-phenylhydrazin und Methylsenfö (Bd. IV, S. 77) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* 32, 1085; vgl. BUSCH, REINHARDT, *B.* 42, 4610). — *F*: 153° (M.).

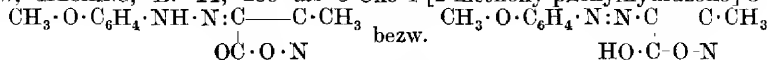
**4-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-thiosemicarbamid**  $C_{14}H_{15}ON_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Methoxy-phenylhydrazin und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Alkohol (M., *B.* 32, 1085). Beim Schmelzen von 4-Phenyl-2-[2-methoxy-phenyl]-thiosemicarbamid (s. o.) (B., *R.*, *B.* 42, 4609). — *F*: 150—151° (M.), 152° (B., *R.*).

**2-Methoxy-phenylhydrazin- $\beta$ -dithiocarbonsäure,  $\omega$ -[2-Methoxy-phenyl]-dithiocarbaminsäure**  $C_8H_{10}ON_2S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 2-Methoxy-phenylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kali (BUSCH, BEST, *J. pr.* [2] 60, 225). — Kaliumsalz. Weiße Blättchen (aus Alkohol).

**Kohlensäure-oxim-[2-methoxy-phenylhydrazon]**  $C_8H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot OH$ . Vgl. hierzu [2-Methoxy-benzolazo]-formaldoxim  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N : CH : N \cdot OH$ , Syst. No. 2112.

**Glyoxylsäure-[2-methoxy-phenylhydrazon]**  $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 2-Methoxy-phenylhydrazin und Dichloressigsäure mit wäbr. Pottaschelösung (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] 65, 134). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). *F*: 115°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und siedendem Benzol, schwer in Gasolin. Gibt mit salpetriger Säure 2-Methoxy-benzolazoformaldoxim (Syst. No. 2112).

**Verbindung**  $C_{23}H_{24}O_7N_6 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2]_2O$ . Die von R. SCHIFF, VICIANI, *B.* 30, 1164 so formulierte Verbindung  $C_{22}H_{24}O_7N_6$  muß auf Grund der nach dem Literatur-Schlüßtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BÜLOW, HECKING, *B.* 44, 238 als 5-Oxo-4-[2-methoxy-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolin



angesehen werden und ist demgemäß unter Syst. No. 4298 angeordnet.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2-oxo-phenylhydrazon] ([2-Oxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_{11}O_3N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1-Oxy-benzol-diazoniumchlorid-(2), 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) und Natriumacetat in wäbrig-alkoholischer Lösung (MARQUARDT, *J. pr.* [2] 52, 173). — Dunkelbraungelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). *F*: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther.

**Mesoxalsäure-dimethylester-[2-methoxy-phenylhydrazon]** ([2-Methoxy-benzolazo]-malonsäure-dimethylester)  $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 1-Methoxy-benzol-diazoniumchlorid-(2) und Malonsäure-dimethylester (Bd. II, S. 572) in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4179). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 112–113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther; leicht löslich in verd. Natronlauge.

**2-Methoxy-phenylhydrazon des Mesoxalsäure-diamids**  $C_{10}H_{12}O_3N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester-[2-methoxy-phenylhydrazon] und überschüssigem Ammoniak (*B.*, *G.*, *B.* 37, 4179). — Gelbe Krystalle. *F.*: 143°.

**Mesoxalsäure-mononitril-[2-methoxy-phenylhydrazon]** ([2-Methoxy-benzolazo]-cyanessigsäure)  $C_{10}H_8O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Wurde einmal (nicht rein) erhalten durch Lösen der  $\beta$ -Form des Mesoxalsäure-äthylesternitril-[2-methoxy-phenylhydrazons] in Alkali und Eintragen der Lösung in Salzsäure (LAX, *J. pr.* [2] 63, 6). — Gelbbraune Flocken (aus Benzol durch Petroläther). — Ammoniumsalz. Dunkelgelbe Nadeln. —  $AgC_{10}H_8O_3N_3$ . Gelbe Flocken. Zersetzlich.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2-methoxy-phenylhydrazon]** ([2-Methoxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)  $C_{12}H_{12}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man kuppelt 1-Methoxy-benzol-diazoniumchlorid-(2) mit Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) in Gegenwart von Natriumacetat, löst das Reaktionsprodukt in Natronlauge und fällt mit Essigsäure (LAX, *J. pr.* [2] 63, 5, 8). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). *F.*: 108°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin. 100 g der bei 18° gesättigten Benzollösung enthalten 12,09 g Substanz. Geht leicht in die  $\beta$ -Form über.

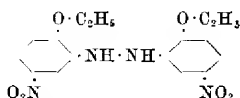
Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man kuppelt 1-Methoxy-benzol-diazoniumchlorid-(2) mit Cyanessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumacetat, löst das Reaktionsprodukt in Natronlauge und fällt mit Kohlensäure (L., *J. pr.* [2] 63, 5, 6). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin. 100 g der bei 18° gesättigten Benzollösung enthalten 3,24 g Substanz. — Wird durch Lösen in Natronlauge und Eingießen der alkal. Lösung in Salzsäure in Mesoxalsäure-mononitril-[2-methoxy-phenylhydrazon] (s. o.) übergeführt. Kochen mit alkoh. Natriumäthylat wirkt nicht verseifend.

Natriumsalz  $NaC_{12}H_{12}O_3N_3$ . Gelbe Blättchen.

**2-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-phenol, N-[2-Oxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure**  $C_6H_5O_4N_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes der 1-Oxy-benzol-diazosulfonsäure-(2) (o-Benzochinon-mono-hydrazon-N-sulfonsaures Kalium, Bd. VII, S. 601) in essigsäurehaltigem Wasser mit Zinkstaub (REISENEGGER, *A.* 221, 315). —  $KC_6H_5O_4N_2S$ . Farblose Blättchen, die sich im feuchten Zustande sehr rasch intensiv rot färben. Leicht löslich in Wasser; die wärr. Lösung reduziert stark FEHLINGSche Lösung.

**2-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-anisol, N-[2-Methoxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure**  $C_7H_{10}O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* des Natriumsalzes s. im Artikel 2-Methoxy-phenylhydrazin (S. 592). —  $NaC_7H_9O_4N_2S + H_2O$ . Blättchen (aus wenig Wasser oder Alkohol). Reduziert FEHLINGSche Lösung. Scheidet beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure 2-Methoxy-phenylhydrazin ab (REISENEGGER, *A.* 221, 319).

**5,5'-Dinitro-2,2'-diäthoxy-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{18}O_6N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man suspendiert 5,5'-Dinitro-2,2'-diäthoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) in gesättigtem alkoholischem Ammoniak und leitet unter Erwärmen Schwefelwasserstoff ein (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 325). — Schwefelgelbe Prismen. *F.*: 201° bis 202°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Äther. Spaltet sich beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure langsam in 5,5'-Dinitro-2,2'-diäthoxy-azobenzol und 4-Nitro-2-amino-phenetol (Bd. XIII, S. 389).



**2,2'-Bis-methylmercapto-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{16}N_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Man erhitzt eine Lösung von 17 g Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid (Bd. VI, S. 337) in 200 cem Alkohol zum Sieden und versetzt unter Rühren allmählich mit ca. 25 g Zinkstaub und 10–15 g Ätznatron, gelöst in wenig Wasser (BRAND, *B.* 42, 3467). Man versetzt ein zum Sieden erhitztes Gemisch von 2,2'-Bis-methylmercapto-azobenzol (Syst. No. 2112),

Essigester und Alkohol mit Natriumhydrosulfid- oder Ammoniumhydrosulfid-Lösung bis die Lösung farblos geworden ist (B., B. 42, 3467). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Oxydiert sich an der Luft in alkoh. Lösung sehr langsam, etwas rascher in alkalisch-alkoholischer Lösung zu 2,2'-Bis-methylmercapto-azobenzol; dieselbe Verbindung entsteht bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd. Lagert sich in 30%iger Salzsäure in 3,3'-Bis-methylmercapto-benzidin (Bd. XIII, S. 810) um.

#### Derivate des 3-Hydrazino-phenols.

**3-Oxy-hydrazobenzol**  $C_{12}H_{10}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Behandlung von 3-Oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, B. 36, 4112). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 126—126,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in Ligroin und kaltem Wasser. Löslich in Alkalien. Wird durch Mineralsäuren in 2-Oxy-benzidin (Bd. XIII, S. 690) umgelagert.

**3-Äthoxy-hydrazobenzol**  $C_{22}H_{16}ON_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3-Äthoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Alkali (J., H., B. 36, 4113). — Nadeln. F: 74—75°.

**3,3'-Diäthoxy-hydrazobenzol**, m.m'-Hydrazophenetol  $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von 3,3'-Diäthoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (BUCHSTAB, J. pr. [2] 29, 300). — Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-oxy-phenylhydrazon]** ([3-Oxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)  $C_{11}H_{11}O_3N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1-Oxy-benzol-diazoniumchlorid-(3), Cyanessigsäureäthylester und Natriumacetat in wäbrg-alkoholischer Lösung (MARQUARDT, J. pr. [2] 52, 174). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Wasser). F: 87°.

**2,4,6-Trinitro-3-hydrazino-phenol-äthyläther**, **2,4,6-Trinitro-3-hydrazino-phenetol**, **2,4,6-Trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazin**  $C_8H_9O_7N_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Bei eintägigem Stehen einer ätherisch-alkoholischen Lösung von 2,4,6-Trinitro-resorcin-diäthyläther (Bd. VI, S. 833) mit Hydrazinhydrat (PURGOTT, G. 25 II, 500). — Rötlich-gelbe Kryställchen (aus Chloroform). Schmilzt bei 173° unter Bräunung. Sehr wenig löslich in Äther und Benzol, schwer in Chloroform, leicht in Essigester. — Beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge entstehen 2,4,6-Trinitro-resorcin (Bd. VI, S. 830) und Alkohol.

**2,4,6-Trinitro-3-benzalhydrazino-phenetol**, **Benzal-2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazin**, **Benzaldehyd-[2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_7N_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Aufkochen einer essigsäuren Lösung von 2,4,6-Trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazin mit Benzaldehyd (P., G. 25 II, 503). — Goldgelbe Nadelchen. F: 228°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.

**2,4,6-Trinitro-3-cinnamalhydrazino-phenetol**, **Cinnamal-2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazin**, **Zimtaldehyd-[2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazon]**  $C_{17}H_{15}O_7N_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH \cdot C_6H_5$ . B. Analog der des Benzal-2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazins (P., G. 25 II, 504). — Ziegelrotes Krystallpulver. F: 200—201°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.

**2,4,6-Trinitro-3-salicylalhydrazino-phenetol**, **Salicylal-2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazin**, **Salicylaldehyd-[2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_8N_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Analog der des Benzal-2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazins (P., G. 25 II, 503). — Orangegelbe Krystalle. F: 217—218°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

**4-Oxy-benzaldehyd-[2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{13}O_8N_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Analog der des Benzal-2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazins (P., G. 25 II, 504). — Tiefrote Krystalle. F: 231°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

**2,4,6-Trinitro-3-[β-acetyl-hydrazino]-phenetol**, **N'-Acetyl-N-[2,4,6-trinitro-3-äthoxy-phenyl]-hydrazin**  $C_{16}H_{11}O_8N_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4,6-Trinitro-3-äthoxy-phenylhydrazin beim Kochen mit Eisessig (P., G. 25 II, 502). — Hellgelbe Nadeln. F: 179°. Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Chloroform, leicht in Alkohol.

#### 4-Hydrazino-phenol und seine Derivate.

**4-Hydrazino-1-oxy-benzol**, **4-Hydrazino-phenol**, **4-Oxy-phenylhydrazin**  $C_6H_8ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von 1 Teil N-[4-oxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsaurem Kalium (S. 602) mit 3 Tln. Alkohol und 1,5 Tln.

25%iger alkoholischer Salzsäure (ALTSCHUL, *J. pr.* [2] 57, 202). — Die freie Base ist leicht zersetzlich und konnte deshalb nicht in reiner Form gewonnen werden (A.). — Das salzsaure Salz liefert in 5%iger Salzsäure mit überschüssigem Natriumnitrit unter Eiskühlung 2-Nitro-4-azido-phenol (Bd. VI, S. 294) (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 91, 865). —  $C_6H_5ON_2 + HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (A.). — Oxalat  $2C_6H_5ON_2 + C_2H_2O_4$  (bei 100°). Blättchen (A.).

**4-Hydrazino-phenol-methyläther, 4-Hydrazino-anisol, 4-Methoxy-phenylhydrazin**  $C_7H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man diazotiert p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit, gießt die Diazoniumchloridlösung in eine mit Natronlauge versetzte Lösung von Natriumsulfit und behandelt das entstandene Natriumsalz der 1-Methoxy-benzol-diazosulfonsäure-(4) (Syst. No. 2112) in wäßr. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure; das gebildete N-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure Natrium (S. 602) zerlegt man mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure (ALTSCHUL, *B.* 25, 1849; RIEDEL, D. R. P. 70459; *Frdl.* 3, 924). — Krystalle. F: 65° (A.). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol) (R.).

**4-Hydrazino-phenol-äthyläther, 4-Hydrazino-phenetol, 4-Äthoxy-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}ON_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man versetzt die filtrierte Lösung von 274 g p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) in 200 cem konz. Salzsäure und 2 l Wasser mit 2 l konz. Salzsäure und darauf unter Kühlung mit einer Lösung von 146 g Natriumnitrit in 300 cem Wasser und gießt die erhaltene Lösung allmählich bei 0° in eine Lösung von 1350 g Zinnchlorür in 2 l konz. Salzsäure (STOLZ, *B.* 25, 1663; Höchster Farb., D. R. P. 68159; *Frdl.* 3, 933). Man erhitzt 100 g des Natriumsalzes der N-[4-Äthoxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure, erhalten durch Diazotieren von p-Phenetidin in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit, Eingießen der Diazoniumchloridlösung in eine mit Natronlauge versetzte Lösung von Natriumsulfit und Behandeln des entstandenen Natriumsalzes der 1-Äthoxy-benzol-diazosulfonsäure-(4) mit Zinkstaub und Essigsäure, mit 600 g 90 vol.-%igem Alkohol fast zum Sieden, fügt 120 g Salzsäure (D: 1,19) hinzu und digeriert noch kurze Zeit (ALTSCHUL, *B.* 25, 1845; RIEDEL, D. R. P. 68719; *Frdl.* 3, 922). — An der Luft wenig beständige Blättchen (aus Benzol) (Str.). F: 74° (Str.; A.). Beträchtlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther (A.), sehr schwer in Ligroin (Str.). Beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Acetessigester in Toluol entsteht 1-[4-Äthoxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) (Str.). —  $C_8H_{12}ON_2 + HCl$ . Nadeln (aus Wasser oder salzsäurehaltigem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (A.).

**4-Hydrazino-phenoxyessigsäure**  $C_8H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Amino-phenoxyessigsäure (Bd. XIII, S. 440) durch Diazotieren in Salzsäure mit Natriumnitrit und Reduktion der Diazoniumverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (HOWARD, *B.* 30, 548). — Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O; F: 146°; reichlich löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol (H., *B.* 30, 548). — Liefert mit dioxyweinsäurem Natrium die Verbindung

$$HO_2C \cdot C \equiv N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O \quad (\text{Syst. No. 3697}) \quad (H., B. 30, 2104).$$

**4-Äthoxy-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{16}ON_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Reduktion von 4-Äthoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) mit Zinkstaub und Natronlauge in Alkohol (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* 36, 3848). — F: 86°. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Druckrohr auf 150° des 1-Phenyl-6-äthoxy-benzimidazolthion der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3635), neben anderen Produkten.

**4-Acetoxy-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* 38, 1107; AUWERS, *B.* 40, 2155; AU., ECKARDT, *A.* 359, 337; AU., *A.* 360, 12. — *B.* Aus 4-Acetoxy-azobenzol (Syst. No. 2112), gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub und etwas Essigsäure (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* 24, 2309). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt unter Rotfärbung bei 114–115°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Ligroin (G., Br.). Unlöslich in Alkali (G., Br.). — Wird von konz. Salzsäure wesentlich in 6,4'-Diamino-3-oxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 691) umgewandelt (JACOBSON, TIGGES, *A.* 303, 341; CASSELLA & Co., D. R. P. 90960; *Frdl.* 4, 75).

**4-Benzoyloxy-hydrazobenzol**  $C_{19}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* 38, 1107; AUWERS, *B.* 40, 2155; AU., ECKARDT, *A.* 359, 337; AU., *A.* 360, 12. — *B.* Aus 4-Benzoyloxy-azobenzol (Syst. No. 2112), gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub und etwas Essigsäure (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* 24, 2310). — Prismen. F: 173°; leicht löslich in Alkohol Äther und Benzol; unlöslich in Alkali (G., Br.). — Liefert beim Erhitzen mit granuliertem Zink und Essigsäure Anilin (AUWERS, EISENLOHR, *A.* 369, 243).

**4-Anilinoformyloxy-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1107; AUWERS, *B.* **40**, 2155; AU., ECKARDT, *A.* **359**, 337; AU., *A.* **380**, 12. — *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine alkoholische mit Eisessig versetzte Lösung von 4-Anilinoformyloxy-azobenzol (Syst. No. 2112) (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 491). — Lanzettförmige Nadeln (aus Benzol). F: 155° (G., R.), 156° (G., L.-B., *B.* **38**, 1108). Unlöslich in Alkali (G., R.). — Oxydiert sich in alkoh. Lösung schon an der Luft zu 4-Anilinoformyloxy-azobenzol (G., R.). Beim Erwärmen mit alkoh. Kali entstehen Anilin und 4-Oxy-azobenzol (G., R.). Wandelt sich beim Erhitzen mit Benzol auf 150° in einen isomeren Körper (s. u.) um (G., R.). Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat und etwas Benzol auf 150—160° entsteht eine Verbindung  $C_{33}H_{27}O_4N_5$ , die sich aus Alkohol als Krystallpulver abscheidet, das bei 215—218° schmilzt und beim Kochen mit alkoh. Kali Anilin und N.N'-Diphenyl-harnstoff liefert (G., R.).

Verbindung  $C_{19}H_{17}O_2N_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Anilinoformyloxy-hydrazobenzol mit Benzol auf 150° (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 494). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 218—220°. Fast unlöslich in Benzol; unlöslich in Alkalien.

**4-[o-Toluidinoformyl-oxy]-hydrazobenzol**  $C_{20}H_{19}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-o-Toluidinoformyloxy-azobenzol (Syst. No. 2112) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1108). — Nadeln. Schmilzt bei 150° unter Gelbfärbung. Unlöslich in Alkali.

**4-[p-Toluidinoformyl-oxy]-hydrazobenzol**  $C_{20}H_{19}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-p-Toluidinoformyloxy-azobenzol (Syst. No. 2112) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure (G., L.-B., *B.* **38**, 1108). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei 171° unter Gelbfärbung. Unlöslich in kaltem Alkali.

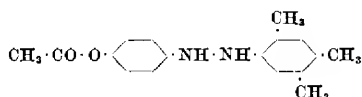
**4-[α-Naphthylaminoformyl-oxy]-hydrazobenzol**  $C_{23}H_{19}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Behandeln von 4-[α-Naphthylaminoformyloxy]-azobenzol (Syst. No. 2112) mit Zinkstaub und Eisessig (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 493). — Nadeln (aus Benzol). F: 155°.

**4-Phenylhydrazino-phenoxyessigsäure, 4-[Carboxy-methoxy]-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Eine Verbindung, der möglicherweise diese Formel zukommt, s. bei 4-Benzolazo-phenoxyessigsäure, Syst. No. 2112.

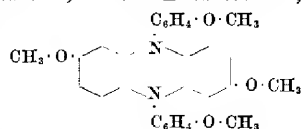
**4'-Äthoxy-4-methyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{18}ON_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot \langle \bigcirc \rangle \cdot NH \cdot NH \cdot \langle \bigcirc \rangle \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4'-Äthoxy-4-methyl-azobenzol (Syst. No. 2112) und alkoh. Schwefelammonium (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3258). — Nadeln. F: 96—97° (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3850). Schwer löslich in kaltem Alkohol (N., W.). — Liefert  $C_8H_9 \cdot O \cdot \langle \bigcirc \rangle \cdot N(C_2H_5 \cdot CH_2) \cdot CS$  beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 150° im Druckrohr das 1-p-Tolyl-6-äthoxy-benzimidazolthion der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3635) und N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-p-tolyl-thioharnstoff (Bd. XIII, S. 482) (J., H.).

**4'-Acetoxy-4-methyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von 4'-Acetoxy-4-methyl-azobenzol (Syst. No. 2112) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und etwas Essigsäure (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2310). — Prismen. F: 106°. Unlöslich in Alkalien.

**4'-Acetoxy-2.4.5-trimethyl-hydrazobenzol**  $C_{17}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub und Essigsäure auf 4'-Acetoxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol (Syst. No. 2112) in alkoh. Lösung (G., B., *B.* **24**, 2313). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 102—103°. Unlöslich in Alkalien.



**N.N-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin**  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2N \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von Bis-[4-methoxy-phenyl]-nitrosamin (Bd. XIII, S. 510) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol + Äther bei höchstens 36° (WIELAND, *B.* **41**, 3503). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, beträchtlich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Gasolin, unlöslich in Wasser; lichtempfindlich. — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht als Hauptprodukt das 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-phenazin-dihydrid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3537), bei der Oxydation mit Chinon in Alkohol bei —50° bis —10° Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-tetrazen  $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2N \cdot N \cdot N \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$  (Syst. No. 2250), neben 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 451). — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe.



**4,4'-Diäthoxy-hydrazobenzol**, *p,p'*-Hydrazophenetol  $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Reduktion von 4,4'-Diäthoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) mit alkoh. Schwefelammonium (KINZEL, *Ar.* **229**, 351). — Nadeln. *F*: 118—119°.

**4-Benzalhydrazino-phenoxyessigsäure**  $C_{15}H_{13}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus fein gepulverter 4-Hydrazino-phenoxyessigsäure, verteilt in Alkohol, und etwas über 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (HOWARD, *B.* **30**, 2103). — Grünlichgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). *F*: 158°.

*α*-Oximino-β-[4-äthoxy-phenylhydrazono]-propan, **Methylglyoxal-ω-oximino-β-[4-äthoxy-phenylhydrazon]**, Isonitrosoacetone-β-[4-äthoxy-phenylhydrazon]  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot N \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Äthoxy-phenylhydrazin und Isonitrosoacetone (Bd. I, S. 763) (AUDEN, *Chem. N.* **80**, 302). — Braungelbe Platten. Schmilzt bei 104—106° unter Zersetzung.

*α,β*-Bis-[4-äthoxy-phenylhydrazono]-propan, **Methylglyoxal-bis-[4-äthoxy-phenylhydrazon]**  $C_{19}H_{24}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Rotgelbe Nadeln. *F*: 135°; färbt sich mit konz. Schwefelsäure tiefgrün (AUDEN, *Chem. N.* **80**, 302). — Liefert bei der Oxydation *α,β*-Bis-[4-äthoxy-benzolazo]-*α*-propylen (Syst. No. 2112) (AU.; v. PECHMANN, BAUER, *B.* **33**, 645; vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742).

**Diacetyl-mono-[4-oxy-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diacetyl (Bd. I, S. 769) und salzsaurem 4-Oxy-phenylhydrazin (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 673). — Gelbgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 187°. — Liefert in Alkohol mit 4-Oxy-phenylhydrazin Diacetyl-bis-[4-oxy-phenylhydrazon].

**Diacetyl-bis-[4-oxy-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{18}O_4N_4 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3) \cdot CO]_2$ . *B.* Aus Diacetyl-mono-[4-oxy-phenylhydrazon] in Alkohol durch Einw. von 4-Oxy-phenylhydrazin (v. P., *B.* **42**, 674). — Farblose Blättchen. *F*: 178° (v. P., *B.* **33**, 645; **42**, 674). Bräunt sich an der Luft unter Zersetzung; löslich in viel warmem Alkohol unter teilweiser Zersetzung; die gelbbraune Lösung in Schwefelsäure wird mit Dichromat gelbrot (v. P., *B.* **42**, 674). — Durch Oxydationsmittel, namentlich in Gegenwart von Alkali, entsteht Rotfärbung (v. P., *B.* **42**, 674).

**4-[β-Acetyl-hydrazino]-anisol**, *N'*-Acetyl-*N*-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin  $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Methoxy-phenylhydrazin und Eisessig bei 100° (ALTSCHUL, *B.* **25**, 1849). — Blättchen (aus Wasser). *F*: 133,5°.

**4-[β-Acetyl-hydrazino]-phenetol**, *N'*-Acetyl-*N*-[4-äthoxy-phenyl]-hydrazin  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Neben *N,N'*-Diacetyl-*N*-[4-äthoxy-phenyl]-hydrazin (s. u.) bei 12-stündigem Digerieren von 300 g 4-Äthoxy-phenylhydrazin mit 270 g Eisessig bei 100° (A., *B.* **25**, 1847). — Blättchen (aus Wasser). Prismen (aus Alkohol). *F*: 141,5°. Löst sich in 20 Tln. kochendem Wasser und in 1 Tl. heißem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot und wird durch einen Tropfen Salpetersäure gelbgrün.

**[α-Nitro-allyliden]-4-methoxy-phenylhydrazin** (*γ*-[4-Methoxy-benzolazo]-*γ*-nitro-*α*-propylen)  $C_{10}H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(NO_2) \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des *γ*-Nitro-*α*-propylens (Bd. I, S. 203) und 1-Methoxy-benzol-diazoniumsulfat-(4) bei Gegenwart von Natriumacetat (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **25**, 1705). — Braunrote Nadeln. *F*: 80°. Leicht löslich in Alkohol.

**[α-Nitro-allyliden]-4-äthoxy-phenylhydrazin** (*γ*-[4-Äthoxy-benzolazo]-*γ*-nitro-*α*-propylen)  $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(NO_2) \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des *γ*-Nitro-*α*-propylen (Bd. I, S. 203) und 1-Äthoxy-benzol-diazoniumsulfat-(4) bei Gegenwart von Natriumacetat (A., V. M., *B.* **25**, 1705). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). *F*: 94—95°.

**4-[α,β-Diacetyl-hydrazino]-phenetol**, *N,N'*-Diacetyl-*N*-[4-äthoxy-phenyl]-hydrazin  $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Siehe im Artikel *N'*-Acetyl-*N*-[4-äthoxy-phenyl]-hydrazin. — Krystalle. Schmilzt bei 112—116° (ALTSCHUL, *B.* **25**, 1848).

**4-[β-Benzoyl-hydrazino]-phenol**, *N'*-Benzoyl-*N*-[4-oxy-phenyl]-hydrazin  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Benzoylazo-phenol [Benzochinon-(1,4)-mono-benzoylhydrazon, Bd. IX, S. 323] durch Reduktion mit Phenylhydrazin in Alkohol bei gewöhnl. Temp. (BORSCHÉ, OCKINGA, *A.* **340**, 100). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 154° (Zers.).

**α,γ-Dinitro-α,γ-bis-[4-methoxy-phenylhydrazono]-propan** (*α,γ*-Bis-[4-methoxy-benzolazo]-*α,γ*-dinitro-propan)  $C_{17}H_{18}O_6N_6 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C(NO_2)]_2 \cdot CH_2$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des 1,3-Dinitro-propans (Bd. I, S. 117) mit 1-Methoxy-benzol-diazoniumsulfat-(4) in Gegenwart von Natriumacetat (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **25**, 1712). — Hellgelbe Nadelchen. *F*: 181°.



**4-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-semicarbazid**  $C_{13}H_{13}O_3N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus p-Oxy-benzolazoformanilid (Chinon-mono-phenylsemicarbazon, Bd. XII, S. 379) durch Reduktion mit Zink und Essigsäure oder mit Phenylhydrazin (BORSCH, A. 334, 169). — Farblose Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 207° (Zers.). Oxydiert sich an der Luft leicht wieder zu p-Oxy-benzolazoformanilid.

**4-[β-Guanylhydrazino]-phenol, [4-Oxy-anilino]-guanidin**  $C_7H_{10}ON_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH_2) \cdot NH$  bezw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH_2)_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von p-Oxy-benzolazoformamidin (p-Chinon-mono-guanylhydrazon, Bd. VII, S. 629) mit Zinnchlorür (oder Zink) und Salzsäure (THIELE, BARLOW, A. 302, 318). —  $C_7H_{10}ON_4 + HCl$ . Krystalle. F: 208°.

**N-[4-Methoxy-phenyl]-hydrazin-N'-carbonsäure-äthylester, [β-(4-Methoxy-phenyl)-hydrazino]-ameisensäure-äthylester, ω-[4-Methoxy-phenyl]-carbazinsäure-äthylester**  $C_{10}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Methoxy-phenylhydrazin und Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BUSCH, GROHMANN, B. 34, 2322). — Gelbliche Nadelchen (aus Benzol + Gasolin). F: 84°.

**2-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{17}H_{20}O_4N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester-α-carbonsäurechlorid (S. 311) und 4-Methoxy-phenylhydrazin in konzentrierter alkoholischer Lösung (B., G., B. 34, 2322). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 161° bis 162°. Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

**1-[4-Äthoxy-phenyl]-semicarbazid**  $C_9H_{13}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem 4-Äthoxy-phenylhydrazin und Kaliumcyanat (BORSCH, A. 334, 185). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schmilzt bei ca. 190° unter Zersetzung. Leicht oxydierbar zu [4-Äthoxy-benzolazo]-ameisensäure-amid (Syst. No. 2112).

**4-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-semicarbazid**  $C_{15}H_{17}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus [4-Äthoxy-benzolazo]-ameisensäure-anilid (Syst. No. 2112) durch Reduktion mit Phenylhydrazin (B., A. 334, 181). Aus 4-Äthoxy-phenylhydrazin und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (B., A. 334, 184). — Nadeln. F: 137–138° (Zers.). Leicht oxydierbar zu [4-Äthoxy-benzolazo]-ameisensäure-anilid.

**4-Phenyl-1-[4-benzoyloxy-phenyl]-semicarbazid**  $C_{20}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus [4-Benzoyloxy-benzolazo]-ameisensäure-anilid durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Phenylhydrazin (B., A. 334, 187, 189). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203–204°.

**Kohlensäure-bis-[4-methoxy-phenylhydrazon]**  $C_{15}H_{16}O_2N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Vgl. hierzu N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-formazan  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ , Syst. No. 2112.

**N-[4-Methoxy-phenyl]-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester-N-carbonsäurechlorid**  $C_{11}H_{13}O_4N_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(COCl) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus ω-[4-Methoxy-phenyl]-carbazinsäure-äthylester (s. o.) und Phosgen in Benzol-Toluol-Lösung (BUSCH, GROHMANN, B. 34, 2323). — Nadelchen (aus Gasolin). F: 124°.

**5-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{17}H_{20}O_4N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-[4-Methoxy-phenyl]-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester-N-carbonsäurechlorid (s. o.) und Phenylhydrazin in Alkohol (B., G., B. 34, 2323). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 184°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol.

**[α-(4-Methoxy-phenyl)-hydrazino]-essigsäure**  $C_9H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Methoxy-phenylhydrazin und Chloressigsäure beim Erwärmen mit wäßr. Pottaschelösung (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, J. pr. [2] 75, 131). — Blättchen. F: 137° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. Reduziert Fehlingsche Lösung unter Stickstoffentwicklung.

**[β-(3-Nitro-benzal)-α-(4-methoxy-phenyl)-hydrazino]-essigsäure**  $C_{16}H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösung der [α-(4-Methoxy-phenyl)-hydrazino]-essigsäure mit 3-Nitro-benzaldehyd (B., M., J. pr. [2] 75, 131). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Mitteln.

**β-Oxo-α-[4-äthoxy-phenylhydrazono]-buttersäure [4-Äthoxy-benzolazo]-acetessigsäure**  $C_{12}H_{14}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht als Natriumsalz neben N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-formazylameisensäure-äthylester (Syst. No. 2112) beim Eintragen der aus 50 g p-Phenetidin, 375 g Wasser, 100 g rauchender Salzsäure und 90 g Natriumnitrit bereiteten Lösung in ein im Kältegemisch bereitete Gemenge aus 75 g Acetessigester und 2000 g 24°/iger Natronlauge, wobei die Temperatur 0° nicht wesentlich überschreiten soll; man behandelt das Produkt mit Alkohol, in welchem das Natriumsalz der β-Oxo-α-[4-äthoxy-phenylhydrazono]-buttersäure schwer löslich ist (PECHMANN, WEDEKIND, B. 28, 1691, 1695). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 172–173°. Löslich in verd. Alkalien.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-oxy-phenylhydrazon] ([4-Oxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{11}H_{11}O_5N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man diazotiert 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) in alkoh. Lösung mit Isoamylnitrit und Salzsäure und gibt Cyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 585) und Natriumacetatlösung hinzu (MARQUARDT, *J. pr.* [2] 52, 174). — Honiggelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 150°.

**Mesoxalsäure-dimethylester-[4-methoxy-phenylhydrazon] ([4-Methoxy-benzolazo]-malonsäure-dimethylester)**  $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus diazotiertem p-Anisidin und Malonsäure-dimethylester (Bd. II, S. 572) in alkoholisch-essigsaurer Lösung (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4179). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). *F.*: 91°.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-methoxy-phenylhydrazon] ([4-Methoxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{12}H_{13}O_5N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert p-Anisidin in salzsaurer Lösung, kuppelt mit Cyanessigsäureäthylester in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat, löst das Rohprodukt in wäßr. Natronlauge und fällt mit Salzsäure (LAX, *J. pr.* [2] 63, 3). Dunkelgelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 116–118°. 100 Tle. der bei 20° gesättigten Benzollösung enthalten 3,87 Tle. Substanz. — Geht durch wiederholtes Schmelzen oder Umkrystallisieren aus Alkohol in die  $\beta$ -Form über.

Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man löst das wie bei der  $\alpha$ -Form angegebenen erhaltene Rohprodukt in wäßr. Natronlauge und fällt mit Kohlendioxyd (LAX, *J. pr.* [2] 63, 2). Entsteht aus der  $\alpha$ -Form durch wiederholtes Schmelzen oder Umkrystallisieren aus Alkohol (L.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 85°. 100 Tle. der bei 20° gesättigten Benzollösung enthalten 7,33 Tle. Substanz. — Wird durch siedendes alkoholisches Natriumäthylat nicht verändert.

Salze. Natriumsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Silber-salz. Gelbe Flocken.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-äthoxy-phenylhydrazon] ([4-Äthoxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester)**  $C_{13}H_{15}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert p-Phenetidin in salzsaurer Lösung, kuppelt mit Cyanessigsäure-äthylester in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat, löst das Rohprodukt in Natronlauge und fällt mit verd. Salzsäure (L., *J. pr.* [2] 63, 11). — Krystallpulver (aus Benzol). *F.*: 133–134°. 100 Tle. der bei 20° gesättigten Benzollösung enthalten 2,51 Tle. Substanz.

Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man diazotiert p-Phenetidin in salzsaurer Lösung, kuppelt mit Cyanessigsäure-äthylester in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat, löst das Rohprodukt in Natronlauge und fällt mit Kohlendioxyd (L., *J. pr.* [2] 63, 10). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 98°. 100 Tle. der bei 20° gesättigten Benzollösung enthalten 38,43 Tle. Substanz. Wird durch siedendes alkoholisches Natriumäthylat nicht verändert.

**$\delta$ -Oxo- $\gamma$ -[4-äthoxy-phenylhydrazono]- $\alpha$ -butylen- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure-diäthylester ( $\gamma$ -[4-Äthoxy-benzolazo]- $\gamma$ -oxal-crotonsäure-diäthylester)**  $C_{18}H_{22}O_8N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Oxal-crotonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 825) und 1-Äthoxy-benzol-diazoniumchlorid-(4) in alkoholisch-salzsaurer Lösung (PRAGER, A. 338, 386). — Orange gelbe Prismen mit 1 Mol.  $H_2O$ . Schmilzt krystallwasserhaltig bei 85–86° unter Zersetzung. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure Wasser und wird dadurch hygroskopisch. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer in Petroläther. In Alkalien schon in der Kälte löslich, schnell beim Anwärmen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bläulich rot. — Reagiert mit 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung von  $\alpha$ -[4-Brom-benzolazo]- $\delta$ -oxo- $\gamma$ -[4-äthoxy-phenylhydrazono]- $\alpha$ -butylen- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure-diäthylester ( $\alpha$ -[4-Brom-benzolazo]- $\gamma$ -[4-äthoxy-benzolazo]- $\gamma$ -oxal-crotonsäure-diäthylester, Syst. No. 2092).

**4-[ $\alpha$ -Benzolsulfonyl- $\beta$ -benzoyl-hydrazino]-phenol, N-Benzolsulfonyl-N'-benzoyl-N-[4-oxy-phenyl]-hydrazin**  $C_{19}H_{16}O_4N_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1,1 g 4-Benzoylazo-phenol [Benzochinon-(1,4)-mono-benzoylhydrazon, Bd. IX, S. 323] und 0,7 g Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) in Benzol (BORSCHKE, ÖCKINGA, A. 340, 101). — Weißes Pulver. *F.*: 102°. Löslich in Natronlauge mit tieferer Farbe unter Zersetzung.

**1-Benzolsulfonyl-4-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-semicarbazid**  $C_{19}H_{17}O_4N_3S = HO \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus p-Oxy-benzolazoformanilid (Chinon-mono-phenylsemicarbazon, Bd. XII, S. 379) und Benzolsulfinsäure in Alkohol bei gewöhnlicher

Temperatur (BORSCHKE, *A.* 334, 177). — Farblose Nadeln. F: 166—167° (Zers.). — Wird durch Alkali in die Komponenten zerlegt.

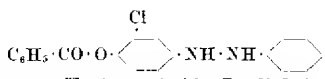
**4-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-phenol, N-[4-Oxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure**  $C_6H_5O_4N_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Behandlung des Kaliumsalzes der 1-Oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4) (p-Chinonmonohydrazon-N-sulfonsäure, Bd. VII, S. 629) mit Zinkstaub und Essigsäure (REISENEGGER, *A.* 221, 317). —  $KC_6H_4O_4N_2S$ . Schuppen.

**4-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-anisol, N-[4-Methoxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure**  $C_7H_{10}O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Behandlung des Natriumsalzes der 1-Methoxy-benzol-diazosulfonsäure-(4) (Syst. No. 2112) mit Zinkstaub und Essigsäure (ALTSCHEL, *B.* 25, 1844; RIEDEL, D. R. P. 70459; *Frdd.* 3, 924). —  $NaC_7H_9O_4N_2S$ . Nadeln (aus Wasser). Alkoh. Salzsäure spaltet 4-Methoxy-phenylhydrazin (S. 597) ab.

**4-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-phenetol, N-[4-Äthoxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure**  $C_8H_{12}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Man versetzt die filtrierte Lösung von 400 g trockenem Natriumsalz der 1-Äthoxy-benzol-diazosulfonsäure-(4) (Syst. No. 2112) in 2 l Wasser mit 200 g Eisessig und dann allmählich mit 200 g Zinkstaub (ALTSCHEL, *B.* 25, 1844, 1850; RIEDEL, D. R. P. 68719; *Frdd.* 3, 923). — Gelbe Nadelchen. Zerfällt äußerst rasch unter Bildung von Schwefelsäure-bis-[ $\beta$ -(4-äthoxy-phenyl)-hydrazid]. Alkoholische Salzsäure spaltet aus dem Natriumsalz 4-Äthoxy-phenylhydrazin ab. —  $NaC_8H_{11}O_4N_2S$  (bei 100°). Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser.

**Schwefelsäure-bis-[ $\beta$ -(4-äthoxy-phenyl)-hydrazid]**  $C_{16}H_{22}O_4N_4S = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH)_2SO_2$ . *B.* Beim Stehen von N-[4-Äthoxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure an der Luft (ALTSCHEL, *B.* 25, 1851). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 130—140°. Schwer löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure entsteht 4-Äthoxy-phenylhydrazin.

**4-[ $\alpha$ -Nitroso-hydrazino]-phenol, N-Nitroso-N-[4-oxy-phenyl]-hydrazin**  $C_6H_7O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ . *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1,6 g salzsaurem 4-Hydrazino-phenol in 14 cem Wasser mit 5 cem 2n-Natriumnitrit-Lösung (ALTSCHEL, *J. pr.* [2] 57, 203). — Weiße geruchlose Nadeln. Läßt sich aus Methylalkohol unverändert umkrystallisieren; F: 123—124° (FORSTER, FETTZ, *Soc.* 91, 865). Ist sehr empfindlich gegen Alkali und wird durch Mineralsäuren in der Wärme zersetzt (Fo., Fl.).

**3-Chlor-4-benzoyloxy-hydrazobenzol**  $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl$ ,  s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Chlor-4-benzoyloxy-azobenzol (Syst. No. 2112) mit Zinkstaub und Essigsäure (McPHERSON, DUBOIS, *Am. Soc.* 30, 820). — F: 157—158°. Löslich in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid 3-Chlor-4-benzoyloxy-azobenzol zurück.

**4,4'-Dihydrazino-diphenylsulfid**  $C_{12}H_{14}N_4S = S(C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2)_2$ . *B.* Man diazotiert unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Thioanilin (Bd. XIII, S. 535) in 2½ Mol.-Gew. 40%iger Salzsäure mit der berechneten Menge (2 Mol.-Gew.) Natriumnitrit, gießt die Lösung in eine gekühlte, gesättigte Lösung von 5 Mol.-Gew. Natriumsulfid und versetzt dann in der Hitze mit überschüssigem Zinkstaub bis die Flüssigkeit farblos geworden ist; aus der so erhaltenen Lösung fällt überschüssige konzentrierte Salzsäure das salzsaure Salz des 4,4'-Dihydrazino-diphenylsulfids aus (RUHL, *A.* 270, 149). — Blättchen (aus Wasser). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol. —  $C_{12}H_{14}N_4S + 2 HCl$ . Prismen. F: 208—209° (Zers.). —  $C_{12}H_{14}N_4S + H_2SO_4$ . Prismen. F: 219° (Zers.).

**4,4'-Bis-benzalhydrazino-diphenylsulfid**  $C_{26}H_{22}N_4S = S(C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus 4,4'-Dihydrazino-diphenylsulfid und Benzaldehyd in alkoh. Lösung (RUHL, *A.* 270, 152). — Krystallpulver. F: 185°.

**4,4'-Bis-[(methyl-phenyl-methylen)-hydrazino]-diphenylsulfid**  $C_{28}H_{28}N_4S = S[C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Dihydrazino-diphenylsulfid und Acetophenon in alkoh. Lösung (R., *A.* 270, 152). — Weißes Krystallpulver. F: 170° (Zers.).

**4,4'-Bis-[ $\beta$ -acetyl-hydrazino]-diphenylsulfid**  $C_{18}H_{18}O_2N_4S = S(C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4,4'-Dihydrazino-diphenylsulfid und Essigsäureanhydrid in Äther (R., *A.* 270, 153). — Nadelchen (aus Chloroform). F: 170—171° (Zers.).

**4,4'-Bis-[4-phenyl-thiosemicarbazino]-diphenylsulfid**  $C_{26}H_{24}N_6S = S(C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus 4,4'-Dihydrazino-diphenylsulfid und Phenylsenföhl in Alkohol beim Erwärmen auf dem Wasserbade (RUHL, *A.* 270, 154). — Nadelchen (aus heißem Alkohol). F: 180—182° (Zers.). Unlöslich in kaltem Alkohol.

**4,4'-Bis-[( $\alpha$ -carboxy-äthyliden)-hydrazino]-diphenylsulfid**  $C_{18}H_{18}O_4N_4S = S[C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Beim Versetzen der schwach salzsauren Lösung von

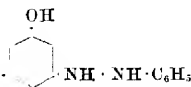
4,4'-Dihydrazino-diphenylsulfid mit Brenztraubensäure, gelöst in Wasser (R., A. 270, 153). — Gelb, amorph.

4,4'-Bis-thionylhydrazino-diphenylsulfid  $C_{12}H_{10}O_2N_4S_3 = S(C_6H_4 \cdot NH \cdot N : SO)_2$ . B. Beim Schütteln einer alkoh. Lösung von 4,4'-Dihydrazino-diphenylsulfid mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578), gelöst in Alkohol, und einigen Tropfen Eisessig (R., A. 270, 154). — Gelbes Krystallpulver. F: 187°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

#### Derivate des 3,5-Dihydrazino-phenols.

3,5 - Bis - phenylhydrazino - phenol  $C_{18}H_{18}ON_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 4—6tägigem Stehen von Phloroglucin mit Phenylhydrazin und absol. Alkohol im geschlossenen Gefäße (BAEYER, KOCHENDOERFER, B. 22, 2191). — Farblose Nadeln (aus Toluol). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther; leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert mit überschüssigem Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge 3,5-Bis-[ $\alpha,\beta$ -dibenzoyl-phenylhydrazino]-phenyl]-benzoat. Wird von Eisenchlorid zu 3,5-Bis-benzolazo-phenol (Syst. No. 2112) oxydiert.

[3,5 - Bis - ( $\alpha,\beta$  - dibenzoyl - phenylhydrazino) - phenyl] - benzoat  $C_{53}H_{38}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3[N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5]_2$ . B. Aus 3,5-Bis-phenylhydrazino-phenol, gelöst in 10%iger Natronlauge, und überschüssigem Benzoylchlorid (B., K., B. 22, 2192). — Prismen (aus Alkohol). F: 176°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.



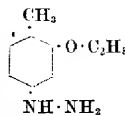
## 2. Hydrazinoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_7H_8O$ .

1. *Hydrazinoderivate des 2-Oxy-1-methyl-benzols (o-Kresols)*  $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 349).

#### Derivate des 4-Hydrazino-2-oxy-1-methyl-benzols.

4 - Hydrazino - 2 - äthoxy - 1 - methyl - benzol, 5-Hydrazino-o-kresol-äthyläther<sup>1)</sup>, 3-Äthoxy-4-methyl-phenylhydrazin  $C_9H_{14}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man diazotiert salzsaures 4-Amino-2-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 574) in konz. Salzsäure mit Kaliumnitrit und behandelt die erhaltene Diazoniumsalzlösung mit Zinnchlorür und Salzsäure (SPIEGEL, MUNBLIT, KAUFMANN, B. 39, 3249). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Verharzt sehr leicht. Färbt sich an der Luft dunkelbraun. Riecht ähnlich dem Phenylhydrazin. — Reduziert Silber- und Kupferlösung in der Kälte. —  $C_9H_{14}ON_2 + HCl$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 185—186° (Zers.).

[d-Glykosen]-bis-[3-äthoxy-4-methyl-phenylhydrazon], [3-Äthoxy-4-methyl-phenyl]-d-glykosazon  $C_{24}H_{34}O_6N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N : CH \cdot C[ : N \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5 ]_2$ . B. Durch Erhitzen von salzsaurem 3-Äthoxy-4-methyl-phenylhydrazin (s. o.) mit d-Glykose (Bd. I, S. 879) in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat (Sp., M., K., B. 39, 3250). — Gelbe Krystalle. F: 168°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

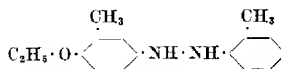
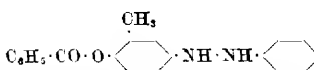
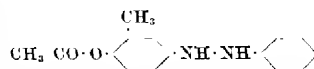


#### Derivate des 5-Hydrazino-2-oxy-1-methyl-benzols.

4 - Acetoxy - 3 - methyl - hydrazobenzol  $C_{15}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, B. 38, 1107; AUWERS, B. 40, 2155; AU., ECKARDT, A. 359, 337; AU., A. 360, 12. — B. Durch Reduktion einer alkoh. Lösung des 4-Acetoxy-3-methyl-azobenzols (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub und Essigsäure (GOLDSCHMIDT, POLLAK, B. 25, 1331). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 88—89°; unlöslich in Alkalien (G., P.).

4-Benzoyloxy-3-methyl-hydrazobenzol  $C_{20}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion einer alkoh. Lösung von 4-Benzoyloxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub und Essigsäure (GOLDSCHMIDT, POLLAK, B. 25, 1331). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 142°.

4-Äthoxy-2,3'-dimethyl-hydrazobenzol  $C_{16}H_{20}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Äthoxy-2,3'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Schwefelwasser-



<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „o-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.



Benzol und Eisessig, mäßig in Äther, schwer in Ligroin. Unlöslich in Alkalien. — Liefert bei der Verseifung  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (S. 606).

**N'-Acetyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin**,  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei längerem Kochen der benzolischen Lösung von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (AUWERS, DANNEHL, *A.* 360, 6). Neben  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (s. u.) aus 1 Mol.-Gew. Essigsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 362) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol oder Äther (AU., D.). Beim Erhitzen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Essigsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester und  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (AU., *B.* 42, 273). Durch Verseifung des  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-phenylhydrazins (s. u.), des  $\alpha,\beta$ -Diacetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazins (S. 606) oder des  $\alpha,\beta$ -Diacetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-phenylhydrazins (S. 606) (AU.). — Weiße Tafeln (aus Alkohol). *F.*:  $183^\circ$ ; schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig; leicht löslich in verd. Alkalien (AU., D.). — Wird beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge nicht verändert (AU.).

**N'-Acetyl-N-[4-nitro-phenyl]-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin**,  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-4-nitro-phenylhydrazin  $C_{15}H_{13}O_2N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit  $\beta$ -Acetyl-4-nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (AUWERS, *A.* 364, 173). Beim Erhitzen von Essigsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 362) mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (AU.). — Schokoladenbraune Krystalle (aus Alkohol). *F.*:  $258-259^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Wird von Alkalien mit weinroter Farbe aufgenommen.

**N'-Acetyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-propionyloxy-benzyl]-hydrazin**,  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-propionyloxy-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{15}H_{15}O_3N_2Br_2 = C_2H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 6-stdg. Kochen von Propionsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 362) mit  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin in benzolischer Lösung (AUWERS, *A.* 364, 182). — Blättchen (aus Methylalkohol). *F.*:  $188-189^\circ$ ; ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin; unlöslich in Alkalien (AU., *A.* 364, 182). — Beim Behandeln einer Lösung in wenig Alkohol mit  $n/_{10}$ -Natronlauge bei gelinder Wärme entsteht  $\beta$ -Propionyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (S. 606) (AU., *B.* 42, 275). Liefert beim Erwärmen mit Anilin Propionsäure-anilid (Bd. XII, S. 250) und  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (s. o.) (AU., *B.* 42, 275).

**N'-Acetyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-benzoyloxy-benzyl]-hydrazin**,  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-benzoyloxy-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{22}H_{15}O_3N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Benzoesäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. IX, S. 120) mit  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin in konzentrierter benzolischer Lösung im geschlossenen Rohr auf  $120-130^\circ$  (AUWERS, DANNEHL, *A.* 360, 4, 10). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $190-191^\circ$ ; leicht löslich in Benzol, mäßig in Äthylalkohol, schwer in Methylalkohol; unlöslich in wäßrigen Alkalien (AU., D.). — Wird durch Kochen mit Eisessig nicht verändert (AU., D.). Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kali in der Kälte  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (S. 606) (AU., *B.* 42, 274).

**N-Acetyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin**,  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin in benzolischer Lösung (AUWERS, DANNEHL, *A.* 360, 6). Neben  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (s. o.) aus 1 Mol.-Gew. Essigsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol oder Äther (AU., D.). — Weiße Nadeln. *F.*:  $129-130^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Ligroin; löslich in Alkalien (AU., D.). — Wird beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge nicht verändert (AU., *B.* 42, 274).

**N'-Formyl-N-acetyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-hydrazin**,  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{18}H_{16}O_4N_2Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CHO) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Formyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (S. 604) und 2 Mol.-Gew. Acetylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung (AUWERS, *B.* 42, 272). — Amorph. Unlöslich in Alkalien. — Liefert durch Verseifung  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (s. o.).

**N oder N'-Acetyl-N-phenyl-N'-N'- oder -N,N'-bis-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin**,  $\alpha$  oder  $\beta$ -Acetyl- $\beta,\beta$ - oder  $\alpha,\beta$ -bis-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenyl-

hydrazin  $C_{22}H_{18}O_3N_2Br_4 = (HO \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH_2)_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $HO \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br_2 \cdot OH$ . Krystalle (aus Chloroform). F:  $240^\circ$ ; sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln (AUWERS, DANNEHL, A. 360, 9).

**N,N'-Diacetyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Diacetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{17}H_{16}O_3N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei 8-stdg. Erhitzen von Essigsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 362) mit  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin oder  $\alpha$ -Acetyl-phenylhydrazin in Benzol im geschlossenen Rohr auf  $120-130^\circ$  (AUWERS, DANNEHL, A. 360, 7). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf  $\beta$ -[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (S. 604) oder auf  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (S. 605) in Pyridinlösung bei  $-5^\circ$  (Au., D.). — Nadelchen (aus Alkohol). F:  $224^\circ$ ; leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin; löslich in Alkalien (Au., D.). — Liefert beim Verseifen mit  $1\%$ iger alkalischer Kalilauge  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (Au., B. 42, 274).

**N,N'-Diacetyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-hydrazin,  $\alpha,\beta$ -Diacetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{19}H_{18}O_4N_2Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin,  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin,  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin oder  $\alpha,\beta$ -Diacetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, DANNEHL, A. 360, 3, 8). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $143-145^\circ$ ; schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leicht in heißem Benzol und Eisessig (Au., D.). — Liefert beim Verseifen mit  $1\%$ iger alkalischer Kalilauge  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (Au., B. 42, 274).

**N'-Propionyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin,  $\beta$ -Propionyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{16}H_{16}O_3N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Propionsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 362) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol (AUWERS, A. 364, 181). Beim Kochen von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 361) mit  $\beta$ -Propionyl-phenylhydrazin in Benzol (Au.). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $164^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. Löslich in Alkalien.

**N'-Propionyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-hydrazin,  $\beta$ -Propionyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{18}H_{18}O_4N_2Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Bei 12-stdg. Erhitzen einer benzolischen Lösung von Essigsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 362) und  $\beta$ -Propionyl-phenylhydrazin im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (AUWERS, B. 42, 275). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $173-174^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol; etwas weniger in Eisessig; schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Ligroin. Unlöslich in wäßr. Alkalilauge. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Alkalilauge  $\beta$ -Propionyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (s. o.).

**N'-Propionyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-benzoyloxy-benzyl]-hydrazin,  $\beta$ -Propionyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-benzoyloxy-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{23}H_{20}O_3N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Bei 8-stdg. Kochen einer Lösung von Benzoesäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. IX, S. 120) und  $\beta$ -Propionyl-phenylhydrazin in Toluol (AUWERS, B. 42, 276). — Nadelchen (aus Alkohol). F:  $176-177^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin. — Wird durch alkoh. Kalilauge zu  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin (s. u.) verseift.

**N'-Önanthoyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin,  $\beta$ -Önanthoyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{30}H_{24}O_3N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Önanthsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 362) und Phenylhydrazin in Benzol (AUWERS, B. 42, 276). — Nadelchen (aus Benzol). Schmilzt unscharf bei  $146-148^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform und Eisessig; etwas weniger in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroin. Löst sich unverändert in wäßr. Alkalilauge.

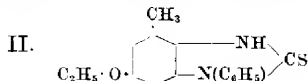
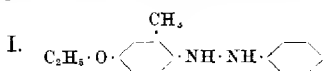
**N'-Benzoyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin,  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{20}H_{16}O_3N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch mehrstündiges Kochen von Benzoesäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester (Bd. IX, S. 120) und Phenylhydrazin in Benzol (AUWERS, DANNEHL, A. 360, 4, 9). Durch 8-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von Benzoesäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester und  $\beta$ -Formyl-phenylhydrazin auf  $130^\circ$  (Au., B. 42, 273). Durch Behandeln von  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-benzoyloxy-benzyl]-phenylhydrazin (S. 605) oder von  $\beta$ -Propionyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-benzoyloxy-benzyl]-phenylhydrazin (s. o.)

mit alkoh. Kali (Av.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218—219°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in Eisessig und Benzol; löslich in Alkalien (Av., D.). — Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unverändert (Av.).

**N-Benzoyl-N-phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin,  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{20}H_{16}O_2N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit  $\alpha$ -Benzoyl-phenylhydrazin in Benzol (ÄTHERS, DANNEHL, A. 360, 4, 10). — Prismen. F: 163—164°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in Eisessig und Benzol; leicht löslich in verd. Alkalilauge (Av., D.). — Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unverändert (Av., B. 42, 274).

**2. Hydrazinoderivate des 3-Oxy-1-methyl-benzols (m-Kresols)**  $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 373).

**4-Äthoxy-2-methyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{16}ON_2$ , Formel I. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 4-Äthoxy-2-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub und Natron-



lauge (JACOBSON, HUGERSHOFF, B. 36, 3845, 3853). — Farblose Krystalle. F: 100°. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 150° als Hauptprodukt 1-Phenyl-6-äthoxy-4-methyl-benzimidazolthion (Formel II) (Syst. No. 3635).

**4-Äthoxy-2.2'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{20}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 4-Äthoxy-2.2'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub und Natronlauge (JACOBSON, HUGERSHOFF, B. 36, 3845, 3854). — F: 80°. Liefert beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur 1-o-Tolyl-6-äthoxy-4-methyl-benzimidazolthion  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \overset{CH_3}{\text{C}} \cdot \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{N}(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{matrix} \cdot CS$  (Syst. No. 3635).

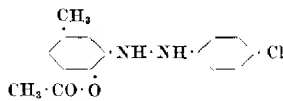
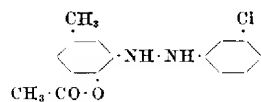
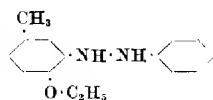
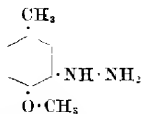
**3. Hydrazinoderivate des 4-Oxy-1-methyl-benzols (p-Kresols)**  $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 389).

**3-Hydrazino-4-methoxy-1-methyl-benzol, 2-Hydrazino-p-kresol-methyläther<sup>1)</sup>, 6-Methoxy-3-methyl-phenylhydrazin**  $C_8H_{12}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert salzsaures 3-Amino-4-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 602), gießt die Diazoniumsalzlösung in kalte gesättigte Natriumsulfidlösung und behandelt das Gemisch in der Wärme mit Zinkstaub und Essigsäure; die filtrierte Lösung wird sodann zum Sieden erhitzt und mit rauchender Salzsäure versetzt (LAMPACH, B. 22, 351). — Krystallinisch. F: 45°.

**6-Äthoxy-3-methyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{18}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Äthoxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (NOELTING, WERNER, B. 23, 3262). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. — Mäßig konz. Salzsäure oder kochende verdünnte Schwefelsäure bewirken Umlagerung in 5-Äthoxy-2-methyl-benzidin (Bd. XIII, S. 705).

**3'-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3'-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub und Eisessig in kalter ätherischer Lösung (ÄTHERS, A. 365, 307) oder mit Zinkstaub und Essigsäure in kalter alkoholischer Lösung (GOLDSCHMIDT, POLLAK, B. 25, 1330) bis zur Entfärbung. — F: 89°; unlöslich in Alkalien (Av.). — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten 3-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 604) und 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) (Av.; vgl. G., P.).

**4'-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine gekühlte alkoholische Lösung von 4'-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub und so viel Essigsäure, daß gerade Entfärbung eintritt (GOLDSCHMIDT, POLLAK, B. 25,



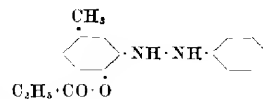
<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.



1327). — Prismen (aus Ligroin). Schmilzt bei  $99^\circ$  unter Rotfärbung; löslich in Äther, Benzol und heißem Ligroin (G., P.). Unlöslich in Alkalien (G., P.; AUWERS, A. 365, 309). — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten 4-Chlor-anilin und 4-Chlor-acetanilid (AU.).

**6 - Propionyloxy - 3 - methyl - hydrazobenzol**  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ ,

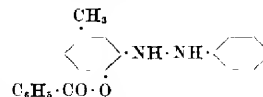
s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 6-[Propionyl-oxy]-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Natriumamalgam in



alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, A. 364, 178). — Grünlich flockiger Niederschlag. Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei  $100^\circ$  unter Zersetzung. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig neben anderen Produkten Anilin und Propionsäure-anilid.

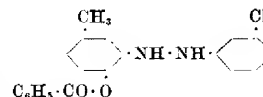
**6 - Benzoyloxy - 3 - methyl - hydrazobenzol**  $C_{20}H_{18}O_2N_2$ ,

s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 6-Benzoyloxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub in alkoholischem-essigsaurer Lösung (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, B. 24, 2305).



— Darst. Man löst 10 g 6-Benzoyloxy-3-methyl-azobenzol in einer Mischung von 126 ccm Essigester und 14 ccm Eisessig auf dem Wasserbade und trägt in die ca.  $80^\circ$  warme Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen bis zur Entfärbung ein; man filtriert und dunstet ein (AUWERS, ECKARDT, A. 359, 357). — Weiße Nadeln. F:  $151-152^\circ$  (G., BR.),  $154-155^\circ$  (AU., E.). Unlöslich in Alkalien (G., BR.; AU., E.). — Liefert beim Kochen mit Pyridin 6-Benzoyloxy-3-methyl-azobenzol neben wenig 3-Benzamino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 604) (AU., E.). Beim Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbade entstehen Anilin, 3-Benzamino-4-oxy-1-methyl-benzol und 6-Benzoyloxy-3-methyl-azobenzol (AU., E.). Liefert beim kurzen Aufkochen mit alkoh. Natronlauge Benzanilid (Bd. XII, S. 262), 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) und 3-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 601) (AU., E.). Beim Behandeln einer siedenden Lösung in Eisessig mit Zinkstaub erhält man 3-Benzamino-4-oxy-1-methyl-benzol und Benzanilid (AU., E.). Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure entsteht das salzsaure Salz eines Methyl-phenyl-[aminophenyl]-benzoxazols (Syst. No. 4349) (AU., E.). Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin bei  $-5^\circ$  oder beim Verreiben mit Essigsäureanhydrid 6-Benzoyloxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol (S. 610), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 6-Acetoxy-3-methyl-N'-acetyl-N-benzoyl-hydrazobenzol (S. 610) (AU., E.).

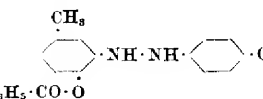
**3' - Chlor - 6 - benzoyloxy - 3 - methyl - hydrazobenzol**  $C_{20}H_{17}O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln der



alkoh. Lösung von 3'-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub und Essigsäure (AUWERS, A. 365, 307;

vgl. GOLDSCHMIDT, POLLAK, B. 25, 1330). — Weiße Nadeln. F:  $127^\circ$  bis  $128^\circ$  (AU.). In den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich; unlöslich in Alkalien (AU.). — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen 3-Chlor-anilin, Benzoesäure-[3-chlor-anilid] (Bd. XII, S. 605), 3-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol und 3-Benzamino-4-oxy-1-methyl-benzol (AU.).

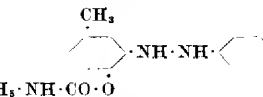
**4' - Chlor - 6 - benzoyloxy - 3 - methyl - hydrazobenzol**  $C_{20}H_{17}O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln



einer kalten alkoholischen Lösung von 4'-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub und Essig-

säure (GOLDSCHMIDT, POLLAK, B. 25, 1328). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei  $172^\circ$  (G., P.; AUWERS, A. 365, 309) unter Rotfärbung (G., P.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (G., P.). Unlöslich in Alkalien (AU.).

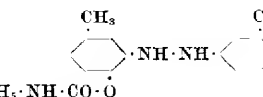
**6 - Anilinoformyloxy - 3 - methyl - hydrazobenzol**  $C_{20}H_{19}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von



6-Oxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) auf Phenylisocyanat und Reduktion des hierbei entstandenen (nicht rein erhaltenen)

6-Anilinoformyloxy-3-methyl-azobenzols mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, B. 38, 1109). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F:  $157^\circ$  (Rotgelfärbung). Unlöslich in kalten Alkalien. — Lagert sich in alkoh. Lösung bei mehrstündigem Stehen mit konz. Salzsäure in 5-Anilinoformyloxy-2-methyl-benzidin (Bd. XIII, S. 705) um.

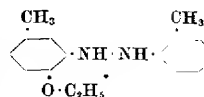
**3' - Chlor - 6 - anilinoformyloxy - 3 - methyl - hydrazobenzol**  $C_{20}H_{18}O_2N_3Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion



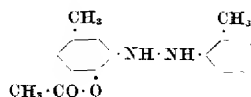
von 3'-Chlor-6-anilinoformyloxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GOLD-

SCHMIDT, LÖW-BEER, B. 38, 1110). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F:  $140^\circ$ . Unlöslich in kalten Alkalien. — Lagert sich in alkoh. Lösung mit konz. Salzsäure in 2'-Chlor-5-anilinoformyloxy-2-methyl-benzidin (Bd. XIII, S. 705) um.

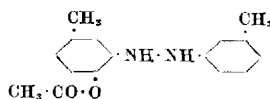
**6'-Äthoxy-2.3'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{20}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6'-Äthoxy-2.3'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (NOELTING, WERNER, *B.* 23, 3264). — Blättchen. *F.*: 138°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol. — Heiße verd. Schwefelsäure bewirkt Umlagerung in 5-Äthoxy-2.3'-dimethyl-benzidin (Bd. XIII, S. 715).



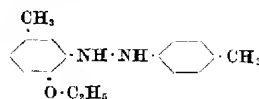
**6'-Acetoxy-2.3'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei sehr vorsichtiger Reduktion des 6'-Acetoxy-2.3'-dimethyl-azobenzols (Syst. No. 2113) (AUWERS, *A.* 365, 300). — Weiße Blättchen. *F.*: 89°. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten o-Toluidin und Acet-o-toluidid (Bd. XII, S. 792).



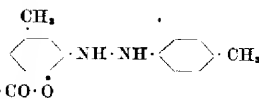
**6-Acetoxy-3.3'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Acetoxy-3.3'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung unter Eiskühlung und Einleiten von Kohlen-säure (AUWERS, *A.* 365, 301). — Farblose Blättchen. *F.*: 92–95°. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten m-Toluidin und Acet-m-toluidid (Bd. XII, S. 860).



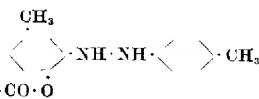
**6-Äthoxy-3.4'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{20}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Äthoxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (NOELTING, WERNER, *B.* 23, 3265) oder mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* 36, 3846, 3856). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 55°; sehr leicht löslich in Benzol und Ligroin (J., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 160° N-p-Tolyl-N'-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-thioharnstoff (Bd. XIII, S. 604) (J., H.).



**6-Propionyloxy-3.4'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{17}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtiger Reduktion von 6-Propionyloxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, *A.* 364, 180). — Blättchen. *F.*: ca. 105°. Unlöslich in Alkalien. — Liefert mit Zinkstaub in siedendem Eisessig neben anderen Produkten p-Toluidin und Propionsäure-p-toluidid (Bd. XII, S. 923).



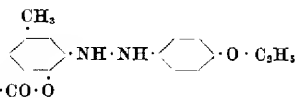
**6-Anilinoformyloxy-3.4'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{22}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Anilinoformyloxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* 38, 1110). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). *F.*: 165°. Unlöslich in Alkalien.



**3-[β-(α-Naphthyl)-hydrazino]-4-acetoxy-1-methyl-benzol, {2-[β-(α-Naphthyl)-hydrazino]-4-methyl-phenyl}-acetat, N-[6-Acetoxy-3-methyl-phenyl]-N'-α-naphthyl-hydrazin**  $C_{19}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Bei der Reduktion von 3-α-Naphthalinazo-4-acetoxy-1-methyl-benzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub in kalter alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, *A.* 365, 312). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F.*: ca. 139–141°. Unlöslich in Alkalien. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten α-Naphthylamin und Essigsäure-α-naphthylamid (Bd. XII, S. 1230).

**3-[β-(β-Naphthyl)-hydrazino]-4-acetoxy-1-methyl-benzol, {2-[β-(β-Naphthyl)-hydrazino]-4-methyl-phenyl}-acetat, N-[6-Acetoxy-3-methyl-phenyl]-N'-β-naphthyl-hydrazin**  $C_{19}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Bei der Reduktion von 3-β-Naphthalinazo-4-acetoxy-1-methyl-benzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub in kalter alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, *A.* 365, 313). — Weißes Pulver. Färbt sich an der Luft und am Licht gelbbraun. Unlöslich in Alkalien. Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten β-Naphthylamin und Essigsäure-β-naphthylamid (Bd. XII, S. 1284).

**4'-Äthoxy-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol**  $C_{17}H_{20}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4'-Äthoxy-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Natriumamalgam in eiskalter alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, *A.* 365, 306). — Weiße Blättchen. *F.*: 97°. Unlöslich in Alkalien; geht aber bei der Einw. von Alkali nach kurzer Zeit in Lösung



unter Bildung von 6-Oxy-4'-äthoxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) und Acet-p-phenetidid (Bd. XIII, S. 461).

**6-Oxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{16}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. AUWERS, B. 40, 2155; AU., ECKARDT, A. 359, 348, 370. — B. Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 6-Acetoxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Natriumamalgam und Essigsäure (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, B. 24, 2304; AU., E.). — Blättchen oder Nadelchen. F: 124–125° (G., B.), 119° (AU.; AU., E.). — Löst sich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge zunächst unverändert; bei längerer Einw. bildet sich 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) (AU., E.). Bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder Quecksilberchlorid in Äther entstehen 6-Acetoxy-3-methyl-azobenzol und eine hochmolekulare rote Verbindung (AU.; AU., E.). Beim Kochen mit Zinkstaub und Salmiaklösung bilden sich Acetanilid und 3-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 601) (AU., E.). Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung bei 5° 6-Benzoyloxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol (s. u.) (AU., E.).

**6-Benzoyloxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol**  $C_{22}H_{20}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 6-Benzoyloxy-3-methyl-hydrazobenzol (S. 608) mit Acetylchlorid in Pyridinlösung bei –5° oder beim Verreiben mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, ECKARDT, A. 359, 362).  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$  Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 6-Oxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol (s. o.) in Pyridin bei 5° (AU., E., A. 359, 372). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 143°; ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger in Methylalkohol; unlöslich in Alkalien (AU., E.). — Bei der Einw. von kaltem Piperidin entsteht 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) (AU., E.). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten 3-Benzamino-4-oxy-1-methyl-benzol und Acetanilid (AU., A. 365, 295). Beim Kochen einer alkoh. Lösung mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler bildet sich 6-Oxy-3-methyl-N'-acetyl-N-benzoyl-hydrazobenzol (s. u.) (AU., E.). Durch 1-stdg. Kochen mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht 6-Acetoxy-3-methyl-N'-acetyl-N-benzoyl-hydrazobenzol (s. u.) (AU., E.).

**4'-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol**  $C_{22}H_{19}O_5N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 4'-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-hydrazobenzol (S. 608) in Pyridin (AUWERS, A. 365, 295, 309). — Weiße Nadelchen (aus Alkohol). F: 175–176°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure 3-Benzamino-4-oxy-1-methyl-benzol und 4-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 611).

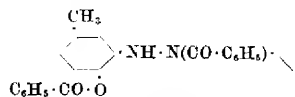
**6-Oxy-3,4'-dimethyl-N'-acetyl-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{18}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. AUWERS, A. 365, 281. — B. Durch Reduktion von 6-Acetoxy-3,4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung (AU., A. 365, 303). — Weiße Blättchen. F: 102°; löslich in verd. Alkalien (AU., A. 365, 303). — Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig 3-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 601) und Acet-p-toluidid (Bd. XII, S. 920) (AU., A. 365, 303). Bei der Behandlung mit Eisenchlorid in äther. Lösung entsteht 6-Oxy-3,4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2113) (AU., A. 365, 304).

**6-Oxy-3-methyl-N'-acetyl-N-benzoyl-hydrazobenzol**  $C_{22}H_{20}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 6-Acetoxy-3-methyl-N'-acetyl-N-benzoyl-hydrazobenzol (s. u.) mit 10%iger Natronlauge oder alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade (AUWERS, ECKARDT, A. 359, 364). Beim Kochen von 6-Benzoyloxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol (s. o.) mit konz. Salzsäure in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (AU., E.). — Kristalle (aus Methylalkohol). F: 151,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol; ziemlich schwer löslich in Ligroin. Löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 6-Acetoxy-3-methyl-N'-acetyl-N-benzoyl-hydrazobenzol zurück.

**6-Acetoxy-3-methyl-N'-acetyl-N-benzoyl-hydrazobenzol**  $C_{24}H_{22}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Benzoyloxy-3-methyl-hydrazobenzol (S. 608). 6-Benzoyloxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol (s. o.) oder 6-Oxy-3-methyl-N'-acetyl-N-benzoyl-

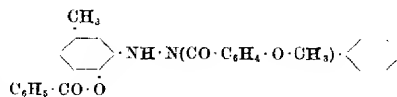
hydrazobenzol (S. 610) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, ECKARDT, A. 359, 363, 365). — Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Methylalkohol, schwer in Ligroin. — Spaltet bei der Verseifung mit 10%iger Natronlauge oder alkoh. Salzsäure nur die am Sauerstoff haftende Acetylgruppe ab.

**6-Benzoyloxy-3-methyl-N'-benzoyl-hydrazo-benzol**  $C_{27}H_{25}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 6-Benzoyloxy-3-methyl-hydrazobenzol (S. 608) in Pyridin bei  $-5^{\circ}$  (AUWERS, ECKARDT, A. 359, 365). — Schräg abgeschnittene Prismen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei  $92^{\circ}$  unter Zersetzung und schäumt bei  $93^{\circ}$  auf. Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, leicht in Äthylalkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder mit alkoholischer Natronlauge Benz-anilid und 3-Benzamino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 604).

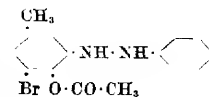


**6-Benzoyloxy-3-methyl-N-acetyl-N'-benzoyl-hydrazobenzol oder 6-Acetoxy-3-methyl-N,N'-dibenzoyl-hydrazobenzol**  $C_{29}H_{27}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von 6-Benzoyloxy-3-methyl-N'-benzoyl-hydrazobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, ECKARDT, A. 359, 366). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 195–196°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Methylalkohol, leicht in Benzol. Unlöslich in Alkalien.

**6-Benzoyloxy-3-methyl-N'-anisoyl-hydrazobenzol**  $C_{28}H_{27}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Anisoylchlorid (Bd. X, S. 163) auf 6-Benzoyloxy-3-methyl-hydrazobenzol (S. 608) in Pyridin (AUWERS, ECKARDT, A. 359, 367). — Pyramiden (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). Schmilzt unscharf bei 95–100° unter völliger Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub oder mit alkoh. Kali 3-Benzamino-4-oxy-1-methyl-benzol und Anissäure-anilid (Bd. XII, S. 502).



**5-Brom-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol**  $C_{15}H_{15}O_2N_2Br$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Brom-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2113) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, A. 365, 292, 299). — Weiße Blättchen. F: 91°. Unlöslich in Alkalien. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten Anilin und Acetanilid.



**4. Hydrazinoderivat des 1'-Oxy-1-methyl-benzols (Benzylalkohols)**  
 $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 428).

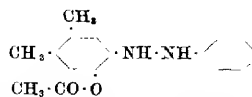
**3,3'-Dichlor-4,4'-bis-oxymethyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{14}O_2N_2Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht, neben hochschmelzendem und wahrscheinlich etwas niedrigschmelzendem (vgl. GREEN, MARSDEN, SCHOLEFIELD, Soc. 85, 1437) 2,2'-Dichlor-4,4'-dinitro-stilben (Bd. V, S. 638) beim Kochen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen 2-Chlor-4-nitro-benzylbromid und Ätzalkali (WITT, B. 25, 79). — Krystalle (aus Alkohol). F: 35°; mit Wasserdampf flüchtig; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig (W., B. 25, 82). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Chlor-4-amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 622) (W., B. 25, 86).



### 3. Hydrazinoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$ .

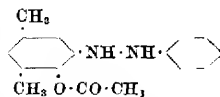
**1. Hydrazinoderivat des 4-Oxy-1,2-dimethyl-benzols (asymm. o-Xylenols)**  
 $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 480).

**6-Acetoxy-3,4-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Acetoxy-3,4-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2114) mit Zinkstaub in kalter alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, A. 365, 292, 297). — Schmilzt bei etwa 84–85°. Unlöslich in Natronlauge. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen neben anderen Produkten Acetanilid und Anilin.



2. **Hydrazinoderivat des 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzols (asymm. m-Xylenols)**  $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 486).

**6-Acetoxy-3.5-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Acetoxy-3.5-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2114) mit Zinkstaub und Eisessig in kaltem Alkohol (AUWERS, *A.* 385, 292, 296). — Gelbliche Flocken. *F.*: 103°. Unlöslich in Natronlauge. — Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig Anilin, Acetanilid und 5-Amino-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 630).

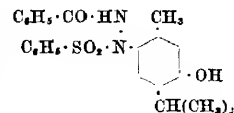


4. **Hydrazinoderivat des 5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzols (Pseudocumenols)**  $C_9H_{12}O = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$  (Bd. VI, S. 509).

**6-Acetoxy-2.3.5-trimethyl-hydrazobenzol (?)**  $C_{17}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (?). *B.* Bei der Reduktion von 6-Acetoxy-2.3.5-trimethyl-azobenzol (Syst. No. 2115) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung unter Kühlung (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* 24, 2308; G., Löw-BEER, *B.* 38, 1105). — Blättchen (aus Benzol). *F.*: 123° Rotfärbung).

5. **Hydrazinoderivate des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols (Thymols)**  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  (Bd. VI, S. 532).

**6-[ $\alpha$ -Benzolsulfonyl- $\beta$ -benzoyl-hydrazino]-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-[ $\alpha$ -Benzolsulfonyl- $\beta$ -benzoyl-hydrazino]-thymol<sup>1)</sup>, N-Benzolsulfonyl-N'-benzoyl-N-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-hydrazin**  $C_{22}H_{24}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Benzoylazo-thymol [Thymochinon-benzoylhydrazon-(1); Bd. IX, S. 323] und Benzolsulfinsäure in Benzol (BORSCH, OCKINGA, *A.* 340, 107). — *F.*: 130°.



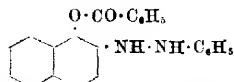
**1-Benzolsulfonyl-4-phenyl-1-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-semicarbazid**  $C_{23}H_{26}O_4N_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzolazoformanilid [Thymochinon-phenyl-semicarbazon-(1); Bd. XII, S. 381] und Benzolsulfinsäure in Alkohol (BORSCH, *A.* 334, 195). — Weißliche Flocken. Zersetzt sich bei 125–130°. Leicht spaltbar durch Alkali.

## b) Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$ .

### Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$ .

1. **Hydrazinoderivate des 1-Oxy-naphthalins [Naphthols-(1)]**  $C_{10}H_8O = HO \cdot C_{10}H_7$  (Bd. VI, S. 596).

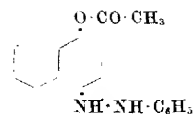
**[2-Phenylhydrazino-naphthyl-(1)]-benzoat**  $C_{22}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Benzoylderivat des 2-Benzolazo-naphthols-(1)  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2119), gelöst in Alkohol oder besser in Essigester, durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte (GOLDSCHMIDT, Löw-BEER, *B.* 38, 1112; AUWERS, ECKARDT, *A.* 359, 379). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei 170° unter Rotfärbung; unlöslich in verd. Alkalien (G., Löw-B.). — Oxydiert sich leicht wieder zur Azoverbindung (AT., E.). Gibt beim Stehen der alkoh. Lösung mit Natronlauge 2-Benzolazonaphthol-(1) (Syst. No. 2119) (G., Löw-B.).



2. **[ $\beta$ -Guanyl-hydrazino]-naphthol-(1)**  $C_{11}H_{12}ON_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion von Naphthochinon-(1.2)-guanylhydrazon-(2) (Bd. VII, S. 720) mit Zinnchlorür und Salzsäure (THIELE, BARLOW, *A.* 302, 324). —  $C_{11}H_{12}ON_4 + HCl + H_2O$ . Nadeln.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Thymol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 532.

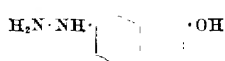
[4-Phenylhydrazino-naphthyl-(1)]-acetat  $C_{18}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Acetylderivat des 4-Benzolazo-naphthols-(1)  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 2119), gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* 24, 2313; G., Löw-BEER, *B.* 38, 1107; HEWITT, AULD, *Soc.* 81, 173). — Blättchen (aus Benzol und Ligroin). Schmilzt bei  $157^\circ$  (G., Br.); schmilzt unscharf bei  $160^\circ$  bis  $165^\circ$  (H., A.). Unlöslich in verd. Alkali (H., A.).



[4-Phenylhydrazino-naphthyl-(1)]-benzoat  $C_{23}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Benzoylderivat des 4-Benzolazo-naphthols-(1) in Alkohol mit Zinkstaub und Essigsäure (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* 24, 2314; G., Löw-BEER, *B.* 38, 1107). — Prismen (aus Benzol und Ligroin). Schmilzt bei  $162^\circ$  unter Rotfärbung (G., Br.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Alkali (G., Br.).

2. *Hydrazinoderivate des 2-Oxy-naphthalins [Naphthols-(2)]*  $C_{10}H_8O = HO \cdot C_{10}H_7$  (Bd. VI, S. 627).

7-Hydrazino-2-oxy-naphthalin, 7-Hydrazino-naphthol-(2)  $H_2N \cdot NH \cdot C_{10}H_6ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen eines innigen Gemenges aus 45 g 2,7-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 985), 15 g Hydrazinsulfid und 100 ccm 45%igem Hydrazinhydrat in einer Wasserstoffatmosphäre auf  $120^\circ$  bis  $125^\circ$  (FRANZEN, DEIBEL, *J. pr.* [2] 78, 148). — Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). *F.*:  $176^\circ$  (Zers.). Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, Toluol und Wasser. Löslich in ca. 25 Tln. siedendem 95%igem Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalien. — Reduziert beim Erwärmen FEHLINGSCHE Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Liefert in heißer verdünnter Salzsäure mit siedender Kupfersulfatlösung 7-Chlor-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 649) und in essigsaurer Lösung mit siedender Kupfersulfatlösung  $\beta$ -Naphthol. — Liefert in alkal. Suspension beim Durchleiten von Luft ein rotes Oxydationsprodukt. Gibt in Wasser mit salpetriger Säure eine Verbindung  $C_{10}H_8O_3N_4$  (s. u.). —  $C_{10}H_8ON_2 + HCl$ . Krystalle. *F.*: ca.  $192^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. —  $2 C_{10}H_8ON_2 + H_2SO_4$ . Kryställchen. *F.*:  $232^\circ$  (Zers.). —  $C_{10}H_8ON_2 + HNO_3$ . Krystallinische Masse. *F.*:  $173^\circ$  (Zers.).



Verbindung  $C_{10}H_8O_3N_4$ . *B.* Aus 1,5 g schwefelsaurem 7-Hydrazino-naphthol-(2) in Wasser und 0,3 g Natriumnitrit bei  $0^\circ$  (F., D., *J. pr.* [2] 78, 151). — Rötlicher Niederschlag. *F.*:  $124^\circ$ .

7-Benzalhydrazino-naphthol-(2)  $C_{17}H_{14}ON_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 7-Hydrazino-naphthol-(2) und Benzaldehyd in Alkohol (FRANZEN, DEIBEL, *J. pr.* [2] 78, 151). — Weißlichgelbe Blättchen (aus Benzol). *F.*:  $233^\circ$ . Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

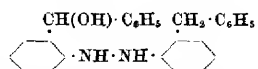
7-Salicylalhydrazino-naphthol-(2)  $C_{17}H_{14}O_2N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus 7-Hydrazino-naphthol-(2) und Salicylaldehyd in Alkohol (F., D., *J. pr.* [2] 78, 151). — *F.*:  $223^\circ$ .

1-[7-Oxy-naphthyl-(2)]-semicarbazid  $C_{11}H_{11}O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem 7-Hydrazino-naphthol-(2) und Kaliumcyanat in Wasser (F., D., *J. pr.* [2] 78, 152). — Kryställchen (aus Alkohol). *F.*:  $228^\circ$ .

4-Phenyl-1-[7-oxy-naphthyl-(2)]-thiosemicarbazid  $C_{17}H_{15}ON_3S = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erhitzt 7-Hydrazino-naphthol-(2) mit Phenylsenföl in Alkohol längere Zeit zum Sieden, filtriert von dem entstandenen Niederschlag ab und versetzt das Filtrat mit Wasser (F., D., *J. pr.* [2] 78, 152). — Kryställchen (aus Alkohol). *F.*:  $183^\circ$ .

### c) Hydrazinoderivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-14}O$ .

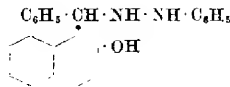
2-Benzyl-2'-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-hydrazobenzol  $C_{26}H_{24}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 2-Nitro-benzophenon mit alkoh. Natronlauge und Zinkstaub, neben 2-Amino-benzophenon (Bd. XIV, S. 76) und anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* 148, 492, 672; *Bl.* [4] 5, 279; *A. ch.* [8] 19, 225). — Wurde nicht rein erhalten. — Liefert mit heißer verdünnter Salzsäure Benzaldehyd und 4,4'-Diamino-3-benzyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 281).



**d) Hydrazinoderivate der Monoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-20}O$ .****Hydrazinoderivate der Monoxy-Verbindungen  $C_{17}H_{14}O$ .**

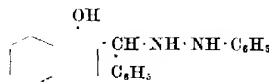
1. **Hydrazinoderivat des 2-Oxy-1-benzyl-naphthalins**  $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ .

1-[ $\alpha$ -( $\beta$ -Phenyl-hydrazino)-benzyl]-naphthol-(2), N-Phenyl-N'-[ $\alpha$ -[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzyl]-hydrazin  $C_{23}H_{20}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von 1-[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 730) mit Phenylhydrazin (BETTI, *G.* 31 II, 199). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.



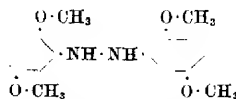
2. **Hydrazinoderivat des 1-Oxy-2-benzyl-naphthalins**  $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ .

2-[ $\alpha$ -( $\beta$ -Phenyl-hydrazino)-benzyl]-naphthol-(1), N-Phenyl-N'-[ $\alpha$ -[1-oxy-naphthyl-(2)]-benzyl]-hydrazin  $C_{23}H_{20}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 732) mit Phenylhydrazin in Alkohol (BETTI, *G.* 31 II, 199). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

**2. Hydrazinoderivate der Dioxy-Verbindungen.****a) Hydrazinoderivate der Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-6}O_2$ .**

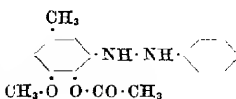
1. **Hydrazinoderivat des 1.4-Dioxy-benzols**  $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$  (Bd. VI, S. 836).

2.5.2'.5'-Tetramethoxy-hydrazobenzol  $C_{16}H_{20}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-azobenzol (Syst. No. 2126) bei der Reduktion von Nitrohydrochinon-dimethyläther (Bd. VI, S. 857) in alkoholischer, mit etwas alkoh. Ammoniak versetzter Lösung mit Natriumamalgam (BAESSLER, *B.* 17, 2124). Entsteht ferner neben 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-azobenzol aus Nitrohydrochinon-dimethyläther durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Kali (*B.* 17, 2124). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische mit Ammoniak versetzte Lösung des 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-azobenzols (*B.*, *B.* 17, 2126). — Weiße Substanz. — Oxydiert sich an der Luft sehr leicht zu 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-azobenzol. Wandelt sich beim Erwärmen mit Salzsäure in 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethoxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 843) um.

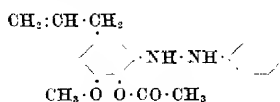


2. **Hydrazinoderivat des 3.4-Dioxy-1-methyl-benzols**  $C_7H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (Bd. VI, S. 878).

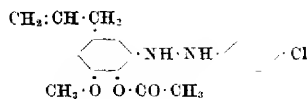
5-Methoxy-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol  $C_{16}H_{18}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Methoxy-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2126) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, *A.* 365, 292, 298). — Weiße Blättchen. F: 102°. Unlöslich in Alkalien.

**b) Hydrazinoderivate einer Dioxy-Verbindung  $C_nH_{2n-8}O_2$ .**

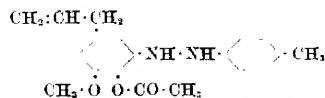
5-Methoxy-6-acetoxy-3-allyl-hydrazobenzol  $C_{15}H_{20}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Methoxy-6-acetoxy-3-allyl-azobenzol (Syst. No. 2127) in Alkohol oder Äther mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte (AUWERS, *B.* 41, 412). — Gelblichweiße Nadeln (aus Ligroin). F: ca. 97°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin. — Beim längeren Kochen mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer oder wäBrig-essigsaurer Lösung entstehen Anilin, Acetanilid und das N-Acetylderivat des Amino Eugenols.



**4'-Chlor-5-methoxy-6-acetoxy-3-allyl-hydrazo-benzol**  $C_{18}H_{19}O_3N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4'-Chlor-5-methoxy-6-acetoxy-3-allyl-azobenzol (Syst. No. 2127) in Alkohol oder Äther mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte (AUFWERS, *B.* 41, 413). — Weiße Nadelchen (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 152—154° (zuweilen bei 147°). Unlöslich in Alkali.

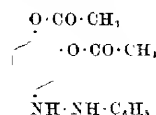


**5-Methoxy-6-acetoxy-4'-methyl-3-allyl-hydrazo-benzol**  $C_{19}H_{22}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Methoxy-6-acetoxy-4'-methyl-3-allyl-azobenzol (Syst. No. 2127) mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte (AUFWERS, *B.* 41, 413). — Bräunliche Nadelchen. *F.*: 109—110°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich; unlöslich in Natronlauge.



### c) Hydrazinoderivat einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_2$ .

**4-Phenylhydrazino-1,2-diacetoxy-naphthalin**  $C_{20}H_{18}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. 4-Benzolazo-1,2-diacetoxy-naphthalin (Syst. No. 2129) mit 20 Tln. Alkohol, Zinkstaub und etwas verd. Essigsäure (ZINCKE, WIEGAND, *A.* 286, 84). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 178°. — Mit alkoh. Kali entsteht 4-Benzolazo-1,2-dioxy-naphthalin.

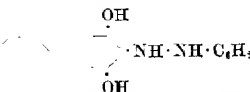


### d) Hydrazinoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$ .

Hydrazinoderivate der Dioxy-Verbindungen  $C_{12}H_{10}O_2$ .

#### 1. Hydrazinoderivat des 3,5-Dioxy-diphenyls $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

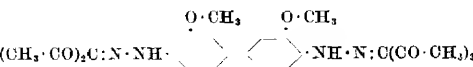
**4-Phenylhydrazino-3,5-dioxy-diphenyl, 2-Phenylhydrazino-5-phenyl-resorcin**  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu das 4-Phenylhydrazon des 1-Phenyl-cyclohexantrions-(3,4,5), S. 181.



#### 2. Hydrazinoderivate des 3,3'-Dioxy-diphenyls $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 991).

**4,4'-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-3,3'-dimethoxy-diphenyl (3,3'-Dimethoxy-diphenyl-4,4'-bis-azoacetyl-aceton)**  $C_{24}H_{26}O_6N_4$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Man diazotiert o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, versetzt mit Natriumacetat und dann mit Acetylaceton (FAVREL, *C. r.* 128, 319; *Bl.* [3] 27, 334). — Rote Krystalle. *F.*: 234—235° (*F.*, *C. r.* 128, 319; *Bl.* [3] 27, 334). —  $Na_2C_{24}H_{24}O_6N_4$ . Rote Nadeln (aus Aceton oder Pyridin) (*F.*, *Bl.* [3] 27, 335).



**4,4'-Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -(diacetyl-methylen)-hydrazino]-3,3'-dimethoxy-diphenyl**  $C_{26}H_{30}O_6N_4 = [(CH_3 \cdot CO)_2C:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Aus der Dinatriumverbindung des 4,4'-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-3,3'-dimethoxy-diphenyls (s. o.) und Dimethylsulfat (*F.*, *Bl.* [3] 27, 335). — Rote Nadeln (aus Chloroform). *F.*: 257—258°.

**4,4'-Bis-[(dicarbomethoxy-methylen)-hydrazino]-3,3'-dimethoxy-diphenyl, [3,3'-Dimethoxy-diphenyl-(4,4')-bis-[mesoxalsäuredimethylester-hydrazon] (3,3'-Dimethoxy-diphenyl-4,4'-bis-azomalonsäuredimethylester)**  $C_{24}H_{26}O_{10}N_4 = [(CH_3 \cdot O)_2C:N \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Man diazotiert o-Dianisidin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, versetzt mit überschüssigem Natriumacetat und dann mit Malonsäuredimethylester (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 323). — Gelbe Krystalle (aus Anilin). *F.*: 268—270°.

**4,4'-Bis-[(dicarbäthoxy-methylen)-hydrazino]-3,3'-dimethoxy-diphenyl, [3,3'-Dimethoxy-diphenyl-(4,4')-bis-[mesoxalsäurediäthylester-hydrazon] (3,3'-Dimethoxy-diphenyl-4,4'-bis-azomalonsäurediäthylester)**  $C_{26}H_{30}O_{10}N_4 = [(C_2H_5 \cdot O)_2C:N \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Man diazotiert o-Dianisidin in salzsaurer Lösung



mit Natriumnitrit, versetzt mit überschüssigem Natriumacetat und dann mit Malonsäurediäthylester (F., *Bl.* [3] 27, 322). — Orangefarbene Krystalle. F: 190—192°. —  $Na_2C_{28}H_{32}O_{10}N_4$ . Rötliches Krystallpulver (aus Aceton oder Pyridin).

**4.4'-Bis-[(carbomethoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethoxy-diphenyl, [3.3'-Dimethoxy-diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäure-methylester-nitril-hydrazon] (3.3'-Dimethoxy-diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäuremethylesternitril)**  $C_{22}H_{20}O_6N_6 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CN) : N \cdot NH \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)]_2$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, versetzt die entstandene Diazoniumsalzlösung mit überschüssigem Natriumacetat und fügt Cyanessigsäure-methylester hinzu; man löst das entstandene Rohprodukt in Alkalilauge und fällt mit Salzsäure (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 123). — Krystalle (aus Anilin, Aceton oder Nitrobenzol). F: 266—268°.

Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Beim andauernden Behandeln der wäßrigen Suspension des Natriumsalzes mit Kohlensäure (F., *Bl.* [3] 27, 123). — F: 254—255°.

Natriumsalz. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat auf die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form in methylalkoholischer Lösung (F., *Bl.* [3] 27, 124). — Rotes Pulver. Schwer löslich in Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

**4.4'-Bis-[(carbäthoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethoxy-diphenyl, [3.3'-Dimethoxy-diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäure-äthylester-nitril-hydrazon] (3.3'-Dimethoxy-diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäureäthylesternitril)**  $C_{24}H_{24}O_6N_6 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN) : N \cdot NH \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)]_2$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomer aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

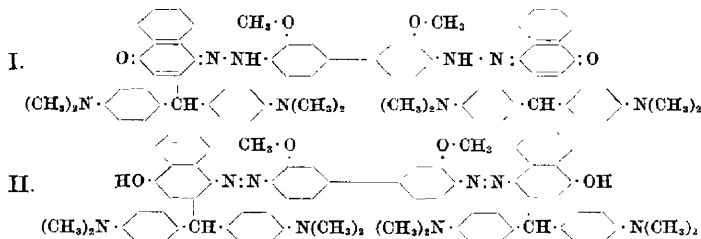
Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert o-Dianisidin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit und kuppelt in Gegenwart von Natriumacetat mit Cyanessigsäure-äthylester; man löst das Rohprodukt in Alkalilauge und fällt mit Salzsäure (FAVREL, *C. r.* 127, 117; *Bl.* [3] 19, 1034; 27, 122). Durch Fällen der alkoh. Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure (LAX, *J. pr.* [2] 63, 22). — Krystalle (aus Benzol). F: 175—176° (L.; F.).

Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man verfährt zunächst, wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, fällt aber die alkal. Lösung des Rohproduktes nicht mit Salzsäure, sondern durch Sättigen mit Kohlendioxyd (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 122). Durch Fällen der alkoh. Lösung des Natriumsalzes mit Kohlendioxyd (LAX, *J. pr.* [2] 63, 22). Beim Erhitzen der  $\alpha$ -Form über ihren Schmelzpunkt (L.). — Dunkelrotgelbe Krystalle (aus Benzol), rote Nadelchen (aus Anilin). F: 283—285° (F.), 274° (L.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton, leicht in Pyridin und Benzol (L.).

Natriumsalz  $Na_2C_{24}H_{22}O_6N_6$ . *B.* Durch Zusammenbringen der benzolischen Lösung des Esters mit einer alkoholischen Lösung von Natrium und Ausfällen mit Äther (L.). — Ist, frisch dargestellt, löslich in Wasser.

**4.4'-Bis-[(äthoxalyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethoxy-diphenyl (3.3'-Dimethoxy-diphenyl-4.4'-bis-azooxalessigsäurediäthylester)**  $C_{30}H_{34}O_{12}N_4 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CO \cdot C(C_2H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Man diazotiert o-Dianisidin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, versetzt die Diazoniumsalzlösung mit Natriumacetat und gibt das Gemisch in eine alkoh. Lösung von Oxalessigsäurediäthylester von 0° (RABISCHONG, *Bl.* [3] 27, 984; *Bl.* [3] 31, 91). — Gelbe Krystalle (aus Anilin). F: 224—225°. Unlöslich in Xylol. Bildet eine in Wasser lösliche, gegen  $CO_2$  beständige Dinatriumverbindung.

**[3.3'-Dimethoxy-diphenylen-(4.4')]-bis-[2-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-naphthochinon-(1.4)-hydrazon-(1)]**  $C_{66}H_{66}O_4N_8$ , s. Formel I. Vgl. hierzu 3.3'-Dimethoxy-

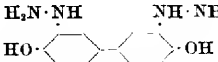


diphenyl-4.4'-bis-[(azo 4)-[3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-naphthol-(1)]]], s. Formel II, Syst. No. 2185.

**4.4'-Bis-[\beta-sulfo-hydrazino]-3.3'-dimethoxy-diphenyl, [3.3'-Dimethoxy-diphenylen-(4.4')-di-hydrazin]-N\beta.N\beta'-disulfonsäure**  $C_{14}H_{18}O_8N_4S_2 = [HO_3S \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Beim Behandeln des Dikaliumsalzes der 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-

bis-diazosulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2130) mit Zinkstaub und Essigsäure (STARKE, *J. pr.* [2] 59, 224). —  $\text{K}_2\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2$ . Fast farblose prismatische Krystalle. Liefert, in alkoh. Suspension mit konz. Salzsäure behandelt, 3.3'-Dimethoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 991).

3. **Hydrazinoderivate des 4.4'-Dioxy-diphenyls**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  (Bd. VI, S. 991).

3.3'-Dihydrazino-4.4'-dioxy-diphenyl, [4.4'-Dioxy-di-phenylen-(3.3')]-di-hydrazin  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ , s. nebenstehende Formel.   
B. Man diazotiert salzsaures 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 810) mit Natriumnitrit und reduziert das hierbei erhaltene Diphenyldichinon-(3.4; 3.4')-bis-diazid-(3.3')  $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N}_2) \cdot \text{CH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{N}_2) \\ \text{CH} = \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst. No. 2199) in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür (KUNZE, *B.* 21, 3333). — Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei  $140^\circ$ . Reduziert schon in der Kälte FEHLINGSche Lösung.

3.3'-Bis-isopropylidenhydrazino-4.4'-dioxy-diphenyl, [4.4'-Dioxy-diphenylen-(3.3')]-bis-acetonhydrazon  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4 = [(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$ . B. Beim Versetzen einer verdünnten wäßrigen Lösung von salzsaurem 3.3'-Dihydrazino-4.4'-dioxy-diphenyl (s. o.) mit Aceton (KUNZE, *B.* 21, 3333). — Blättchen. F:  $200^\circ$ . Unlöslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in Ammoniak, leicht in Natronlauge.

### e) Hydrazinoderivat einer Dioxy-Verbindung $\text{C}_n\text{H}_{2n-18}\text{O}_2$ .

1.4-Bis-phenylhydrazino-9.10-dioxy-anthracen, 1.4-Bis-phenylhydrazino-anthrahydrochinon-(9.10)  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{C}(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  ist desmotrop mit 1.4-Bis-phenylhydrazino-10-oxo-anthron-(9), S. 622.

## E. Oxo-hydrazine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Hydrazine sind.)

### 1. Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Hydrazinoderivat einer Monooxo-Verbindung $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ .

Semicarbazon des 3<sup>1</sup>-Semicarbazino-1-methyl-3-methoäthyl-cyclopentanons-(2), Semicarbazidsemicarbazon aus Campherphoron  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_6 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* 42, 4510. — B. Das Acetat entsteht beim Behandeln von Campherphoron (Bd. VII, S. 68) in essigsaurer Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (WALLACH, COLLMANN, *A.* 331, 326). — Acetat. F:  $135^\circ$ ; liefert beim Erwärmen mit Soda Campherphoron-semicarbazon (Bd. VII, S. 68) (W., C.). — Pikrat  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . B. Aus dem Acetat in wäBr. Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure (W., C.). Gelbe Krystalle. F:  $146-147^\circ$ .

#### b) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}$ .

Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ .

1. **Hydrazinoderivat des 4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanons-(2) ( $\beta$ -Dihydroumbellulons)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  (Bd. VII, S. 92).

Semicarbazon des 4-Semicarbazino-4-methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanons-(2), Semicarbazidsemicarbazon aus Umbellulon  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_6 = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* 40, 5022; 41, 3991. — B. Man löst 40 g salzsaures Semicarbazid und 50 g Natriumacetat

in möglichst wenig Wasser und fügt 20 g Umbellulon (Bd. VII, S. 159) und soviel Methylalkohol hinzu, als zur Bildung einer klaren Lösung erforderlich ist (POWER, LEES, *Soc.* 85, 635). Aus Umbellulon und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid in Alkohol, neben Umbellulonsemicarbazon (Bd. VII, S. 160); man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser, in welchem das Semicarbazidsemicarbazon sehr leicht löslich ist (S.). — Nadeln (aus Alkohol), Würfel (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb  $200^{\circ}$  (S.). F:  $217^{\circ}$  (Zers.) (P., L.). Löslich in heißem Wasser (P., L.; S.). — Geht beim Erhitzen in Umbellulonsemicarbazon über (S.).

2. *Hydrazinoderivate des 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2) (Camphers)*  $C_{10}H_{16}O$  (Bd. VII, S. 101).

3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{28}N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-campher (Bd. VII, S. 120) mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbad; man behandelt das Produkt mit Äther, wäscht die äther. Lösung mit verd. Salzsäure, verdunstet dann den Äther und kocht den Rückstand mit Äther aus (BALBIANO, *R. A. L.* [4] 2 I, 106; *G.* 16, 137). Entsteht auch aus  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Chlor-campher (Bd. VII, S. 117, 118) und Phenylhydrazin (B., *R. A. L.* [4] 2 I, 632; *G.* 17, 97). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-campher (Bd. VII, S. 125) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (ALVISI, *G.* 22 I, 272). — Amorph; rötlichgelb. F:  $55^{\circ}$ ; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (B., *R. A. L.* [4] 2 I, 107; *G.* 16, 139). — Wird in Alkohol von Natriumamalgam nicht verändert (B., *G.* 17, 157). Wird von alkoh. Kali in der Wärme nicht angegriffen (B., *G.* 17, 157). Beim Eintragen von 3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon in rauchende Salzsäure werden Ammoniak, Anilin, etwas Phenylhydrazin und ein Produkt erhalten, das in alkoh. Lösung durch Natriumamalgam in die Verbindung  $C_{16}H_{25}N_3$  (s. u.) übergeführt wird (B., *G.* 17, 157).

Verbindung  $C_{16}H_{25}N_3$ . B. Man trägt 1 Tl. 3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon (s. o.) in 5 Tle. rauchende Salzsäure ein und destilliert das Produkt im Dampfstrom. Der vom Harz abfiltrierte Rückstand wird mit Natronlauge übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und die alkalische wäßrige Lösung im Dampfstrom destilliert. Es hinterbleibt wieder ein Harz, das man mit Wasser wäscht, in absol. Alkohol löst und mit Natriumamalgam erwärmt. Man übersättigt die Lösung mit verd. Salzsäure, verjagt den Alkohol, übersättigt die filtrierte Lösung mit Natronlauge und schüttelt mit Äther aus. Man wäscht die äther. Lösung mit Wasser, schüttelt sie dann mit verd. Salzsäure, verdunstet die saure Lösung im Wasserbade, trocknet den Rückstand auf porösem Ton, löst ihn dann in wenig absol. Alkohol und fällt durch Äther das Hydrochlorid (BALBIANO, *G.* 17, 160). — Die freie Base ist ölig und zieht an der Luft  $CO_2$  an. —  $C_{16}H_{25}N_3 + 2HCl$ . Nadeln. F:  $155-157^{\circ}$ . Die wäßr. Lösung reduziert in der Wärme Goldchlorid und Fehlingsche Lösung.

Pseudo-campherylsemicarbazid  $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C(OH)-NH \\ \diagdown CH-N(NH_2) \end{matrix} CO$  s. Syst. No. 3635.

3-[ $\alpha$ -Aminoformyl-hydrazino]-campher-oxim, Oxim des 2-[Campheryl-(3)]-semicarbazids  $C_{11}H_{20}O_2N_4 = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C:N \cdot OH \\ \diagdown CH \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$ . B. Aus Pseudo-campherylsemicarbazid (Syst. No. 3635) und Hydroxylamin in essigsaurer Lösung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 91, 870). — Sechseckige Platten (aus Alkohol). F:  $242^{\circ}$  (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in heißem Alkohol, leicht in Eisessig.  $[a]_D^{20} + 81,3^{\circ}$  (0,1025 g in 25 ccm Pyridin),  $+105,4^{\circ}$  (0,2114 g in 25 ccm Eisessig). Löslich in Alkali, unlöslich in Natriumcarbonatlösung. — Wird von Fehlingscher Lösung zu Campher-oxim (Bd. VII, S. 112) oxydiert. Lagert sich bei der Einw. von 20%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure in das bei  $222^{\circ}$  schmelzende isomere Oxim (s. u.) um. Liefert mit Natriumnitrit und Schwefelsäure Campherylazid (Bd. VII, S. 133).

Isomeres 3-[ $\alpha$ -Aminoformyl-hydrazino]-campher-oxim, isomeres Oxim des 2-[Campheryl-(3)]-semicarbazids  $C_{11}H_{20}O_2N_4 = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C \quad O \quad NH \\ \diagdown CH \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix} (?)$ . B. Aus dem bei  $242^{\circ}$  schmelzenden Oxim des 2-[Campheryl-(3)]-semicarbazids (s. o.) beim Lösen in 20%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (F., F., *Soc.* 91, 871). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $222^{\circ}$  (Zers.). Sehr wenig löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Campher“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

Essigester und Pyridin.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-37,7^\circ$  (0,1015 g in 25 ccm Pyridin). — Mineralsäuren spalten leicht Hydroxylamin ab. Geht beim Erwärmen mit Kalilauge wieder in das Oxim vom Schmelzpunkt  $242^\circ$  (S. 618) über.

**3 - [ $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -aminoformyl-hydrazino]-campher-oxim, Oxim des 1-Benzal-**

**2-[campheryl-(3)]-semicarbazids**  $C_{18}H_{24}O_2N_4 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{C:N} \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{N}(\text{N} : (\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{B.} \end{array}$

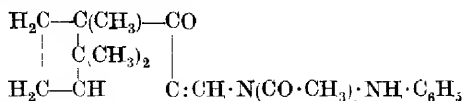
Beim Erwärmen des bei  $242^\circ$  schmelzenden Oxims des 2-[Campheryl-(3)]-semicarbazids (S. 618) in Alkohol mit Benzaldehyd und etwas Ammoniak (F., F., *Soc.* 91, 872). — Prismen mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). F:  $205^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in Essigester, Chloroform und Pyridin.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+110,1^\circ$  (0,2612 g in 25 ccm Chloroform).

**3 - [ $\beta$ -(3-Nitro-benzal)- $\alpha$ -aminoformyl-hydrazino]-campher-oxim, Oxim des 1-[3-Nitro-benzal]-2-[campheryl-(3)]-semicarbazids**  $C_{18}H_{21}O_4N_5 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{C:N} \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{N}(\text{N} : (\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{B.} \end{array}$  Beim Erhitzen des bei  $242^\circ$  schmelzenden Oxims des 2-[Campheryl-(3)]-semicarbazids (S. 618) in Alkohol mit 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) in Gegenwart von etwas Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (F., F., *Soc.* 91, 873). — Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F:  $215^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol, leicht in Aceton und Eisessig.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+126,5^\circ$  (0,1367 g in 25 ccm Chloroform).

**c) Hydrazinoderivat einer Monooxo-Verbindung  $C_nH_{2n-6}O$ .**

**3 - [ $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -acetyl-hydrazino]-methylen]-campher, „Acetylphenylamino-camphoformenamin“**  $C_{19}H_{21}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 14-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin (S. 241) und Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) in Benzollösung im geschlossenen Rohr auf  $140$ – $145^\circ$  (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* 39, 120). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $174^\circ$ .



**d) Hydrazinoderivate einer Monooxo-Verbindung  $C_nH_{2n-8}O$ .**

**2,2' - Bis - [dimethoxy - methyl] - hydrazobenzol**  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$   $C_{18}H_{24}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal (Bd. VII, S. 247) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (FREUNDLER, *C. r.* 138, 289; *Bl.* [3] 31, 452). — Prismen (aus Benzol). F:  $114$ – $115^\circ$  (F., *Bl.* [3] 31, 452). — Geht beim Erhitzen im Vakuum in 2-[Indazolyl-(2)]-benzaldehyd-dimethylacetal  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \end{array}$  (Syst. No. 3473), beim Erhitzen mit verd. Säuren in 2-[Indazolyl-(2)]-benzaldehyd (Syst. No. 3473) über (F., *Bl.* [3] 31, 871).

**4 - Phenylhydrazino - benzaldehyd - anil, 4 - Phenyliminomethyl - hydrazobenzol**  $C_{19}H_{17}N_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} = \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  (Syst. No. 4194) beim Erhitzen mit Anilin (ALWAY, *Am.* 28, 45). — Orangefarbene Blättchen. F:  $183$ – $186^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin und Alkohol, leicht in heißem Benzol.

**e) Hydrazinoderivat einer Monooxo-Verbindung  $C_nH_{2n-12}O$ .**

**1 - Phenylhydrazino - 3 - phenylhydrazono - inden<sup>1)</sup>**  $C_{21}H_{18}N_4 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CH}$  ist desmotrop mit 1,3-Bis-phenylhydrazono-hydrinden, S. 171.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Inden“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515

f) Hydrazinoderivate einer Monooxo-Verbindung  $C_nH_{2n-16}O$ .

**4-Hydrazino-benzophenon**  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man diazotiert 4-Amino-benzophenon (Bd. XIV, S. 81) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit und gießt die Diazoniumchloridlösung in eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 55, 613). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 127° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. —  $C_{13}H_{12}ON_2 + HCl$ . Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Salzsäure.

**4-Isopropylidenhydrazino-benzophenon, Aceton-[4-benzoyl-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus salzsaurem 4-Hydrazino-benzophenon, gelöst in Wasser, durch Aceton und Natriumacetat in Wasser (R., B., *Soc.* 55, 615). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

**4-Benzalhydrazino-benzophenon, Benzaldehyd-[4-benzoyl-phenylhydrazon]**  $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus salzsaurem 4-Hydrazino-benzophenon, gelöst in warmem Wasser, durch Natriumacetat und Benzaldehyd (R., B., *Soc.* 55, 615). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 188°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol.

**4-[(Methyl-phenyl-methylen)-hydrazino]-benzophenon, Acetophenon-[4-benzoyl-phenylhydrazon]**  $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus salzsaurem 4-Hydrazino-benzophenon, gelöst in Wasser, durch Acetophenon und Natriumacetat (R., B., *Soc.* 55, 615). — Gelbe Nadeln. F: 140–141°.

**4,4'-Dibenzoyl-hydrazobenzol, p-Hydrazobenzophenon**  $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von alkoh. Schwefelammonium auf das Gemisch von 4,4'-Dibenzoyl-azobenzol und 4,4'-Dibenzoyl-azoxybenzol, wie es bei der Reduktion von 4-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) mit Zinkstaub und Natronlauge in siedender alkoholischer Lösung erhalten wird (CARRÉ, *C. r.* 144, 34; *Bt.* [4] 5, 281; *A. ch.* [8] 19 [1910], 229). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus 80 vol.-%igem Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmilzt wasserhaltig bei 130°, wasserfrei bei 162°. — Wird in siedender alkoholischer Lösung von Quecksilberoxyd zu 4,4'-Dibenzoyl-azobenzol (Syst. No. 2134) oxydiert.

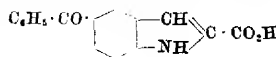
**4-[β-Acetyl-hydrazino]-benzophenon**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Hydrazino-benzophenon und Essigsäureanhydrid (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 55, 614). — Nadeln. F: 154–155°. — Leicht löslich in Alkohol.

**1 oder 2-[4-Benzoyl-phenyl]-semicarbazid**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Frage der Konstitution vgl. BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2318. — *B.* Aus salzsaurem 4-Hydrazino-benzophenon und Kaliumcyanat in Wasser (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 55, 614). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 215,5° unter Zersetzung (R., BL.).

**4-Phenyl-1 oder 2-[4-benzoyl-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{20}H_{17}ON_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Zur Frage der Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 320; BUSCH, *B.* 42, 4596). — *B.* Aus 4-Hydrazino-benzophenon und Phenylsenfö in Äther (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 55, 615). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 203° unter Zersetzung (R., BL.).

**4-[(α-Carboxy-äthyliden)-hydrazino]-benzophenon, Brenztraubensäure-[4-benzoyl-phenylhydrazon]**  $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von Brenztraubensäure in eine warme wäßrige Lösung von salzsaurem 4-Hydrazino-benzophenon (R., BL., *Soc.* 55, 616). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

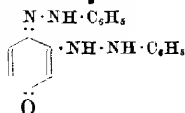
**4-[(α-Carbäthoxy-äthyliden)-hydrazino]-benzophenon, Brenztraubensäureäthylester-[4-benzoyl-phenylhydrazon]**  $C_{18}H_{19}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von Brenztraubensäure-[4-benzoyl-phenylhydrazon] (s. o.) mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (R., BL., *Soc.* 55, 616). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 145°. Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 220° 5-Benzoyl-indol-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3366).



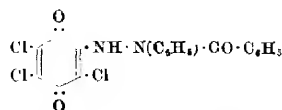
## 2. Hydrazinoderivate der Dioxo-Verbindungen.

### a) Hydrazinoderivate einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_2$ .

**2-Phenylhydrazino-p-chinon-phenyl-hydrazon** - (I)  $C_{18}H_{16}ON_4$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 4-Oxy-o-chinon-bis-phenylhydrazon, S. 203.

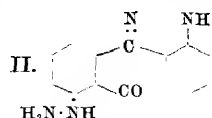
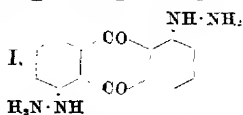


**3.5.6-Trichlor-2-[β-phenyl-β-benzoyl-hydrazino]-p-chinon**  $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Trichlorchinon (Bd. VII, S. 634) mit schwefelsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin (S. 250) in verd. Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure (McPHERSON, FISCHER, *Am. Soc.* 22, 143). Entsteht auch aus Chloranil (Bd. VII, S. 636) und α-Benzoyl-phenylhydrazin (McPh., F., *Am. Soc.* 22, 142). — Hellrote Prismen. F: 158,5°. Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Eisessig und verd. Natronlauge. — Reagiert mit Phenylhydrazin unter Zersetzung und Gasentwicklung.



### b) Hydrazinoderivate einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$ .

**1.5-Dihydrazino-anthrachinon**  $C_{14}H_{12}O_2N_4$ , Formel I. B. Man kocht das Kaliumsalz der [Anthrachinonylen-(1.5)-di-hydrazin]-Nβ.Nβ'-disulfonsäure (s. u.) mit Essigsäure und Salzsäure unter Rückfluß, bis der zuerst entstehende rote Niederschlag gelb und krystallinisch geworden ist (BAYER & Co., D.R.P. 163447; H<sub>2</sub>N·NH<sub>2</sub> O. 1905 II, 1301). — Rotbraune Nadeln. In Pyridin ziemlich schwer löslich mit bläulicher Farbe (B. & Co., D.R.P. 163447). — Beim Kochen der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3783) (B. & Co., D.R.P. 171293; C. 1906 II, 386). — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle (aus wäßr. Lösung durch wenig Salzsäure); wird durch viel Wasser dissoziiert (B. & Co., D.R.P. 163447).



**1-Hydrazino-5-[β-sulfo-hydrazino]-anthrachinon**, [Anthrachinonylen-(1.5)-di-hydrazin]-Nβ-sulfonsäure  $C_{14}H_{12}O_5N_4S = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . B. Man erwärmt die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der [Anthrachinonylen-(1.5)-di-hydrazin]-Nβ.Nβ'-disulfonsäure mit Salzsäure auf dem Wasserbade, bis ein reichlicher Niederschlag entsteht und die überstehende Flüssigkeit fast farblos ist; man suspendiert den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag in heißem Wasser und versetzt mit Natriumacetatlösung, hierbei geht die Monosulfonsäure in Lösung, während das gleichzeitig in geringer Menge entstandene 1.5-Dihydrazino-anthrachinon (s. o.) ungelöst bleibt (B. & Co., D.R.P. 163447; C. 1905 II, 1301). — Krystallinisch. In Wasser schwer löslich. Löst sich in schwach alkalisch reagierenden Substanzen mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und wird auf Zusatz von Borsäure blau.

**1.5-Bis-[β-sulfo-hydrazino]-anthrachinon**, [Anthrachinonylen-(1.5)-di-hydrazin]-Nβ.Nβ'-disulfonsäure  $C_{14}H_{12}O_5N_4S_2 = HO_3S \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . B. Man rührt Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat-(1.5) (Syst. No. 2200) in 40%iges Natriumdisulfid ein und erwärmt den orangegefärbten Brei auf 70–90°, bis Lösung erfolgt; bei weiterem Erwärmen scheidet sich das Natriumsalz der Disulfonsäure krystallisiert ab (B. & Co., D.R.P. 163447; C. 1905 II, 1301). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig rotbraun und wird auf Zusatz von Borsäure intensiv blau. Das Kaliumsalz gibt in schwach alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff oder mit Wasserstoffsuperoxyd das Kaliumsalz der Anthrachinon-bis-diazoniumsulfonsäure-(1.5)  $HO_3S \cdot N \cdot N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N \cdot N \cdot SO_3H$ . Wird beim Kochen mit Natronlauge unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Erwärmt man das Kaliumsalz der [Anthrachinonylen-(1.5)-di-hydrazin]-Nβ.Nβ'-disulfonsäure mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad, so erhält man [Anthrachinonylen-(1.5)-di-hydrazin]-Nβ-sulfonsäure (s. o.) und geringe Mengen 1.5-Dihydrazino-anthrachinon (s. o.). Kocht man das Kaliumsalz der [Anthrachinonylen-(1.5)-di-hydrazin]-Nβ.Nβ'-disulfonsäure mit einem Gemisch von Salzsäure und Essigsäure unter Rückfluß, bis der zuerst entstandene rote Niederschlag gelb und krystallinisch geworden ist, so entsteht ausschließlich 1.5-Dihydrazino-anthrachinon. — Kaliumsalz. Bronze glänzende Krystalle. Die Lösung in Wasser zeigt eine lebhaft gelbrote Farbe, die auf Zusatz überschüssiger starker Natronlauge in Blau übergeht.

## F. Oxy-oxo-hydrazine.

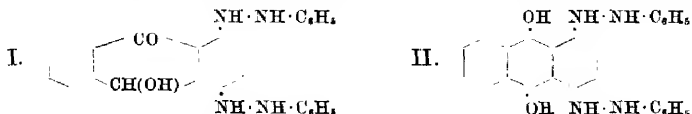
### 1. Hydrazinoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

#### a) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$ .

**4-Phenylhydrazino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-on-(6)**  $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CO > C \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinol (Bd. VIII, S. 22) und Phenylhydrazin in wäBr. Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (BAMBERGER, REBER, *B.* 40, 2263). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 213—213,5° unter Bräunung und Gasentwicklung nach vorherigem Sintern. Sehr wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in siedendem Ligroin, ziemlich schwer in Äther und heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Pyridin. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Ätzalkalien bewirken bei Luftzutritt in der Kälte langsam, beim Erhitzen rascher Gelbfärbung, dann Braunfärbung. Reduziert rasch FEHLINGSche Lösung, sowie Quecksilberoxyd und Silbernitrat. Gibt mit Eisenchlorid 5-Oxy-2.4-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2114). Spaltet sich mit siedender konzentrierter Salzsäure in Phenylhydrazin und ein Gemisch von 5-Chlor-4-oxy-1.3-dimethylbenzol und 6-Chlor-4-oxy-1.3-dimethylbenzol (Bd. VI, S. 488). — Hydrochlorid. Farblose Prismen. Leicht löslich. — Oxalat  $2C_{14}H_{18}O_2N_2 + C_2H_2O_4$ . Weiße Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 180° unter Aufschäumen nach vorheriger Dunkel-färbung. — Pikrat  $C_{14}H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Citronengelb, feinkristallinisch (aus Alkohol). Wird beim Erhitzen allmählich schwarz und schäumt bei 177° auf.

#### b) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_2$ .

**1.4-Bis-phenylhydrazino-10-oxy-anthron-(9)** bzw. **1.4-Bis-phenylhydrazino-9.10-dioxy-anthracen, 1.4-Bis-phenylhydrazino-anthrahydrochinon-(9.10)**  $C_{26}H_{22}O_2N_4$ .

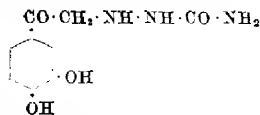


Formel I bzw. II. *B.* Aus Leukochininizarin (Bd. VIII, S. 431) und Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade (Höchster Farbwr., D.R.P. 204411; *C.* 1909 I, 482). — Metallisch glänzende, gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 256° (Zers.). Sehr wenig löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Gelbbraun übergeht; beide Lösungen werden bei stärkerem Erhitzen rotbraun. — Gibt mit kalter methylalkoholischer Natronlauge 1.4-Bis-benzolazo-anthrachinon (Syst. No. 2135).

### 2. Hydrazinoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

#### a) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_3$ .

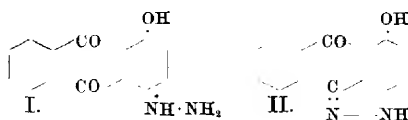
**$\omega$ -Semicarbazino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Semicarbazinoacetyl-brenzcatechin, 1-[3.4-Dioxy-phenacyl]-semicarbazid**  $C_9H_{11}O_4N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 8-tägiges Stehenlassen einer mit Semicarbazid versetzten alkoholischen Lösung des 4-Chloracetyl-brenzcatechins (Bd. VIII, S. 273) (BRUHNS, *B.* 34, 100). — Nadeln (aus Wasser). F: 187°. Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.



b) Hydrazinoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-20}O_3$ .

**4-Hydrazino-1-oxy-anthrachinon**, **4-Hydrazino-erythrooxy-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_3N_2$ , Formel I. *B.* Aus [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-hydrazin]-N $\alpha$ .N $\beta$ -disulfonsäure (s. u.) durch Erhitzen mit Essigsäure und Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 163447; *C.* 1905 II, 1301). — Die Lösung in Pyridin

ist intensiv violett, in konz. Schwefelsäure violettrot (B. & Co., D.R.P. 163447). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin und Anilinhydrochlorid auf 170—180° die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3635) (B. & Co., D.R.P. 171293; *C.* 1905 II, 386). — Hydrochlorid. Kupferglänzende Krystalle. Wird durch viel Wasser zerlegt (B. & Co., D.R.P. 163447).



**4-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-1-oxy-anthrachinon**, [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-hydrazin]-N $\beta$ -sulfonsäure  $C_{14}H_{10}O_6N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Aus [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-hydrazin]-N $\alpha$ .N $\beta$ -disulfonsäure (s. u.) beim Erwärmen mit Wasser (BAYER & Co., D.R.P. 163447; *C.* 1905 II, 1301). — Kaliumsalz. Etwas schwerer löslich als das Kaliumsalz der [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-hydrazin]-N $\alpha$ .N $\beta$ -disulfonsäure. Löst sich in Wasser mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in Grünblau übergeht.

**4-[ $\alpha,\beta$ -Disulfo-hydrazino]-1-oxy-anthrachinon**, [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-hydrazin]-N $\alpha$ .N $\beta$ -disulfonsäure  $C_{14}H_{10}O_9N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot N(SO_3H) \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Aus 1-Oxy-4-diazo-anthrachinon (Syst. No. 2200) und 40%iger Natriumdisulfitlösung bei 50—60°; man läßt erkalten, löst die sich ausscheidenden Krystalle in kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit Kaliumchloridlösung; es scheidet sich das Kaliumsalz der [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-hydrazin]-N $\alpha$ .N $\beta$ -disulfonsäure aus (BAYER & Co., D.R.P. 163447; *C.* 1905 II, 1301). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaurot, sie wird auf Zusatz von Borsäure etwas blauer und zeigt dann ein charakteristisches Spektrum. Gibt beim Erwärmen mit Wasser [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-hydrazin]-N $\beta$ -sulfonsäure (s. o.), beim Erhitzen mit Essigsäure und Salzsäure 4-Hydrazino-1-oxy-anthrachinon (s. o.). — Kaliumsalz. Blätter. Löst sich in Wasser mit blauroter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in Violett übergeht.

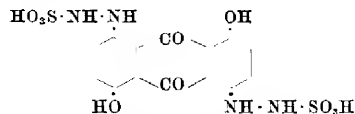
## 3. Hydrazinoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-8}O_4$ .

**$\omega$ -Phenylhydrazino-2.3.4-trioxy-acetophenon**,  **$\omega$ -Phenylhydrazino-gallacetophenon**, **phenylhydrazon**  $C_{20}H_{20}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. auch NENCKI, *B.* 27, 2737. — *B.* Aus  $\omega$ -Chlorgallacetophenon (Bd. VIII, S. 394), gelöst in Alkohol, und Phenylhydrazin (NENCKI, *Ж.* 25, 123; *B.* 26 Ref., 588). Beim Erhitzen von Tetrahydrochinolinglykopyrogallol (N-[2.3.4-Trioxo-phenacyl]-chinolintetrahydrid)  $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_3$  (Syst. No. 3062) mit Phenylhydrazin und Eisessig (N., *B.* 27, 1973). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215°; schwer löslich in Alkohol (N., *B.* 27, 1973).

b) Hydrazinoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-20}O_4$ .

**4.8-Bis-[ $\beta$ -sulfo-hydrazino]-1.5-dioxy-anthrachinon**, [4.8-Dioxy-anthrachinonylen-(1.5)-di-hydrazin]-N $\beta$ .N $\beta'$ -disulfonsäure  $C_{14}H_{12}O_6N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 1.5-Dioxy-4.8-bis-diazo-anthrachinon [erhalten durch Diazotieren von



4.8-Diamino-anthrarufin (Bd. XIV, S. 289) in konz. Schwefelsäure mit Natriumnitrit und Verdünnen der Lösung mit Wasser) in wäßr. Suspension bei 10—15° mit Natriumdisulfitlösung und gibt zu der gelbbraunen Lösung der Bis-diazosulfonsäure stark salzsaure Zinnchlorürlösung, bis die Lösung blau geworden ist; auf Zusatz von Kaliumchloridlösung scheidet



sich das Kaliumsalz der [4.8-Dioxy-anthrachinonylen-(1.5)-di-hydrazin]-Nß.Nß'-disulfonsäure aus (BAYER & Co., D. R. P. 163447; C. 1905 II, 1301). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird beim Stehen mißfarben; setzt man jetzt Borsäure hinzu, so wird die Lösung blau und fluoresciert rot. — Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien unter Bildung von Stickstoff, Alkalisulfit und Anthrarufin. — Kaliumsalz. Krystalle. Die Lösung in Wasser ist blau, sie wird auf Zusatz von Natronlauge erst blaugrün und dann bei Zutritt der Luft mißfarben.

## G. Hydrazino-carbonsäuren.

### 1. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren.

#### a) Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$ .

##### 1. Hydrazinoderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = HO_2C \cdot C_6H_5$ (Bd. IX, S. 92).

###### 2-Hydrazino-benzoesäure und ihre Derivate.

**2-Hydrazino-benzoesäure**  $C_7H_8O_2N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Zu der Lösung von 1 Tl. salzsaurer Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 310) in 3 Tln. Wasser und 1 Tl. Salzsäure (D: 1,14) gibt man unter Kühlen die theoretische Menge Natriumnitrit und trägt die klare Flüssigkeit sofort in eine konzentrierte, schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit ein; die hellgelb gewordene Lösung säuert man mit Essigsäure an und trägt bei gelinder Wärme Zinkstaub bis zur Entfärbung ein; hierauf sättigt man die Lösung unter Abkühlen mit Chlorwasserstoff, krystallisiert das gefällte Hydrochlorid aus wenig warmem Wasser um [wobei etwas 2-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) zurückbleibt] und zerlegt es durch Natriumacetat (E. FISCHER, B. 13, 680; vgl. ACREE, Am. 37, 365). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 249°, indem wahrscheinlich schon unterhalb der Schmelztemperatur das Anhydrid (Indazonon; Syst. No. 3567) entsteht (Ac.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol und Äther (E. Fr.). — Läßt sich durch Erhitzen, zweckmäßig im  $CO_2$ -Strom, auf 220—225° in Indazonon überführen (E. Fr., B. 13, 681; A. 212, 333). Reduziert FEHLINGSCHE Lösung, Silber- und Quecksilbersalze schon in der Kälte unter Gasentwicklung (E. Fr.). Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge, geht aber beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Indazonon über (E. Fr.). Beim Kochen des salzsauren Salzes mit der 6- bis 7-fachen Menge Phosphoroxychlorid unter Rückfluß entsteht Indazonon; 4-stdg. Erhitzen mit der 7-fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäß auf 120° führt zu 3-Chlor-indazol (Syst. No. 3473) (E. Fr., SEUFFERT, B. 34, 795). —  $C_7H_8O_2N_2 + HCl$ . Nadeln. Löst sich leicht in heißem Wasser und wird daraus durch konz. Salzsäure fast vollständig ausgefällt (E. Fr.). —  $C_7H_8O_2N_2 + HBr$ . Nadeln. F: 207—210°; in Wasser leichter löslich als das Hydrochlorid (Ac.).

**2-Hydrazino-benzonitril, 2-Cyan-phenylhydrazin**  $C_7H_7N_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Durch Diazotieren von 2-Amino-benzonitril (Bd. XIV, S. 322) in 10%iger Salzsäure bei —10° und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Zinnchlorür in rauchender Salzsäure (GABRIEL, B. 36, 805). Bei der Reduktion von  $\beta$ -Phentriazon-oxim  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(N \cdot OH) \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N = \quad N \end{smallmatrix}$

(Syst. No. 3876) mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (PINNOW, SÄMANN, B. 29, 626; vgl. G., B. 36, 805). — Schuppen (aus Benzol), Blättchen (aus Wasser). F: 152—153° (G.), 156° (P., S.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig löslich in heißem Benzol, Chloroform und Wasser, fast unlöslich in Ligroin (G.; P., S.). Gibt mit FEHLINGSCHE Lösung eine schmutzige, beim Erwärmen grauschwarze Fällung, mit ammoniakal. Kupferlösung einen grauen, beim Erwärmen gelbgrünen Niederschlag (G.). —  $C_7H_7N_3 + HCl$ . Nadeln. F: 160—161° (G.), 169° (P., S.). —  $2C_7H_7N_3 + H_2SO_4$ . Nadeln. F: 215—216° (G.), 225° (P., S.). Schwer löslich. — Pikrat  $C_7H_7N_3 + C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln. F: 231—238° (Zers.) (G.), 241° (P., S.).

**2-[ $\alpha$ -Methyl-hydrazino]-benzoesäure**  $C_8H_{10}O_2N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Man tropfelt eine verd. Lösung von N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 363) in eine mit Eis gekühlte Mischung von Zinkstaub und Salzsäure (FORTMANN, J. pr. [2] 55, 128). — Krystalle (aus Ligroin). F: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Hydrazobenzol-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man versetzt die alkoh. Lösung von Azobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2139) mit Zinkstaub und einigen Tropfen Eisessig und gießt nach eingetretener Entfärbung in Wasser (PAAL, *B.* 24, 3061). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 165—166° (PA.), 181—182° (Zers.) (FREUNDLER, DE LABORERIE, *Bt.* [4] 1, 235 Anm.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Ligroin und Benzol; leicht löslich in Mineralsäuren (PA.). — Oxydiert sich leicht unter Dunkelfärbung beim Liegen an der Luft oder beim Behandeln mit Eisenchlorid (PA.). —  $Ba(C_{13}H_{11}O_2N_2)_2$ . Nadeln. Mäßig löslich in Wasser (PA.).

**2-Methyl-hydrazobenzol-carbonsäure-(2')**  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-azobenzol-carbonsäure-(2') (Syst. No. 2139) durch Zinkstaub und Natronlauge bei 40° (Chem. Fabr. WEILERTER MEER, D. R. P. 145063; *C.* 1903 II, 973). — Schmilzt unter Bräunung bei 136°. — Gibt mit starker Salzsäure bei 40° 3'-Methyl-benzidin-carbonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 542).

**4'-Methyl-hydrazobenzol-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung von 4'-Methyl-azobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2139) mit Zinkstaub oder beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Essigsäure und Zinkstaub (PAAL, FRITZWEILER, *B.* 25, 3171). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Mitteln. Oxydiert sich in Lösung leicht an der Luft. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen.

**2-[β-Benzyl-hydrazino]-benzoesäure**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Suspension von 2-Benzylhydrazino-benzoesäure (s. u.) mit 2 1/2%igem Natriumamalgam, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist (E. FISCHER, BLOCHMANN, *B.* 35, 2316). — Nadelchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 134° (korr.) unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Äther, Essigester, Benzol; leicht löslich in Ammoniak und Alkalien. — Wird durch Kochen mit Eisessig oder durch Erhitzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade in 2-Benzyl-indazon (Syst. No. 3567) übergeführt.

**2-Benzalhydrazino-benzoesäure, Benzaldehyd-[2-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Schütteln einer 50° warmen Lösung von 2-Hydrazino-benzoesäure-hydrochlorid (S. 624) in 15—20 Teilen Wasser mit Benzaldehyd (E. F., B., *B.* 35, 2315). — Gelbe Nadelchen (aus Äther). Sintert gegen 219°, schmilzt bei 227—228° (korr.). Fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Essigester, leichter in heißem; leicht löslich in Ammoniak und verd. Alkalien. — Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht. — Natriumsalz. Nadelchen. — Kaliumsalz. Täfelchen.

**2-Desyildenhydrazino-benzoesäure, Benzil-mono-[2-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{21}H_{18}O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 2—3-stdg. Digerieren äquimolekularer Mengen von Benzil und 2-Hydrazino-benzoesäure in Alkohol auf dem Wasserbade (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1139). — F: 212°.

**Benzil-oxim-[2-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{21}H_{17}O_3N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(N : OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 5 Tln. α-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) mit 3 Tln. 2-Hydrazino-benzoesäure und 20 Tln. absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (AU., CL., *B.* 27, 1139). — Blätter (aus Eisessig). F: 226°. — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Verbindung  $C_9H_8O_2N_2(?)$  (s. u.).

Verbindung  $C_9H_8O_2N_2(?)$ . *B.* Bei mäßigem Erwärmen von Benzil-oxim-[2-carboxy-phenylhydrazon] (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (AU., CL., *B.* 27, 1140). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 175°. Löst sich in Alkalilauge, Ammoniak und Sodalösung mit intensiv gelber Farbe.

**Benzil-bis-[2-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{28}H_{22}O_4N_4 = [HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)]_2$ . *B.* Beim 6-stdg. Digerieren von 1 Mol.-Gew. Benzil (Bd. VII, S. 747) mit 2 Mol.-Gew. 2-Hydrazino-benzoesäure und Alkohol auf dem Wasserbade (AU., CL., *B.* 27, 1139). — Schmilzt oberhalb 320°.

**2-Salicylalhydrazino-benzonitril, Salicylaldehyd-[2-cyan-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{11}ON_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Beim Versetzen der heißen alkoholischen Lösung von 2-Cyan-phenylhydrazin (S. 624) mit Salicylaldehyd (AUWERS, *A.* 365, 314, 336). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 163°. Mäßig löslich in den meisten organischen Mitteln.

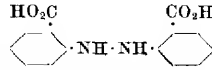
<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurden für den Schmelzpunkt dieser Verbindung folgende Werte angegeben: F: 175—176° (Zers.) (HELLER, *B.* 49, 2769), 162—163° (Zers.) (REISSERT, LEMMER, *B.* 59, 357).

**O-Benzoylderivat**  $C_{21}H_{15}O_2N_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Cyan-phenylhydrazin in 30° warmer konzentrierter alkoholischer Lösung und Benzoyl-salicylaldehyd (Bd. IX, S. 151) (AT., *A.* 365, 315, 336). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 164—165°. Ziemlich leicht löslich außer in Ligroin und Petroläther.

**2-[ $\alpha,\beta$ -Diacetyl-hydrazino]-benzonitril,  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-2-cyan-phenylhydrazin**  $C_{11}H_{11}O_2N_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von 1,2 g 2-Cyan-phenylhydrazin mit 2 g Essigsäureanhydrid auf 130—140° (PINNOW, SÄMANN, *B.* 29, 627). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 179° (P., S.), 182—183° (GABRIEL, *B.* 36, 806). — Wird durch Kochen mit Salzsäure hydrolysiert (P., S.).

**2-[ $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-hydrazino]-benzonitril,  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-2-cyan-phenylhydrazin**  $C_{21}H_{15}O_2N_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von 1 g 2-Cyan-phenylhydrazin mit 2 g Benzoylchlorid in Äther (PINNOW, SÄMANN, *B.* 29, 627). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 182° (P., S.), 177—178° (GABRIEL, *B.* 36, 806).

**2-Semicarbazino-benzoesäure**  $C_8H_7O_3N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Behandeln des Hydrazinlids der 2-Hydrazino-benzoesäure mit Kalilauge und Kaliumcyanatlösung (ACREE, *Am.* 37, 367). — *F.*: 225°. Leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser. — Reduziert Silbernitratlösung. Wird in alkal. Lösung durch Kaliumpermanganat zu [2-Carboxy-benzolazo]-ameisensäure-amid (?)  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$  (?) (Syst. No. 2139) oxydiert.

**Hydrazobenzol-dicarbonssäure-(2.2'), o,o'-Hydrazobenzoe-**  $HO_2C$    $CO_2H$  säure  $C_{14}H_{12}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Nebenprodukt neben o,o'-Azoxybenzoesäure (Syst. No. 2214) durch elektrolitische Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure, gelöst in überschüssiger Natronlauge, an einer Platin Kathode bis zum Beginn der Wasserstoffentwicklung (LÖB, *Z. El. Ch.* 2, 533; *C.* 1896 I, 902). Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäure mit wäßr. Kalilauge und Zinkstaub auf dem Wasserbade (LÖWENHERZ, *B.* 25, 2797; Badische Anilin- und Sodaf., *D. R. P.* 43524; *Frill.* 2, 449). Entsteht ferner aus 2-Nitro-benzoesäure mit Aluminiumpulver und Natronlauge (MOIR, *Chem. N.* 86, 277). Beim Behandeln von o,o'-Azoxybenzoesäure mit Natriumamalgam in konzentrierter alkalischer Lösung (GRIESS, *B.* 7, 1612; HOMOLKA, *B.* 17, 1904). — Blättchen oder mikroskopische Prismen (aus Alkohol). *F.*: 205° (HO.). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol (G.). — Hält sich in trockenem Zustande lange unverändert, verwandelt sich aber beim Aufbewahren in feuchtem Zustande allmählich in o,o'-Azobenzoesäure; salpetrige Säure bewirkt diese Oxydation sehr rasch (G.). Wird durch Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge nicht reduziert (FREUNDLER, *Bl.* [3] 31, 460). Lagert sich beim Erhitzen mit Salzsäure (GR.; LÖW.; LÖB) oder mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (SCHULTZ, ROHDE, VICARI, *A.* 352, 129) in Benzidin-dicarbonssäure-(3.3') (Bd. XIV, S. 568) um. Liefert beim

Erhitzen geringe Mengen 2-[3-Oxy-indazolyl]-benzoesäure-lacton  $\left[ C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot CO \end{array} \right]$  (Syst. No. 4553) (CARRÉ, *C. r.* 140, 664; 143, 55; *Bl.* [3] 33, 1164; 35, 1275; *A. ch.* [8] 6, 412; 19, 210); diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf eine Suspension von o,o'-Hydrazobenzoesäure in Phosphoroxychlorid (C., *C. r.* 143, 54; *Bl.* [3] 35, 1276; *A. ch.* [8] 19, 208).

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester** ([2-Carboxy-benzolazo]-acetessigsäureäthylester)  $C_{13}H_{14}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von diazotierter Anthranilsäure auf eine alkoh. Lösung von Acetessigester (Bd. III, S. 632) in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, SCHAUB, *B.* 41, 2365). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 154° zu erweichen und ist bei 162—163° vollends geschmolzen.

**$\alpha$ -[2-Carboxy-phenylhydrazono]- $\beta$ -benzoylhydrazono-buttersäureäthylester**  $C_{20}H_{20}O_5N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester (s. o.) und Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) in Eisessig (B., SCH., *B.* 41, 2366). — Gelbe Krystalle (aus siedendem Alkohol). *F.*: 244—245°.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-carboxy-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure**  $C_{16}H_{12}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) (BÜLOW, HAILER, *B.* 35, 928). — Gelb. *F.*: 220° (Zers.). Löslich in Alkalien. Liefert durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Metallsalzlösungen unlösliche Salze.

**Äthylester**  $C_{16}H_{16}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Benzoyl-acetessigester (Bd. X, S. 817) und diazotierter Anthranilsäure in essigsaurer Lösung (B., H., *B.* 35, 927). Aus Benzoyl-phenacetyl-essigsäure-äthylester (Bd. X, S. 833) und diazotierter

Anthranilsäure in alkoholisch-essigsaurer Lösung (B., H., *B.* 35, 936). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Enthält im lufttrocknen Zustande 1 Mol.  $H_2O$ ; verliert das Krystallwasser im Exsiccator über Schwefelsäure. F: 145—147°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch Kaliumdichromat braunrot wird.

**Mesoxalsäure-dimethylester-[2-carboxy-phenylhydrazon]** ([2-Carboxy-benzol-azo]-malonsäuredimethylester)  $C_{12}H_{12}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einw. von diazotierter Anthranilsäure auf ein Gemisch von Malonsäure-dimethylester (Bd. II, S. 572) und Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHÖFER, *B.* 37, 4172). — Gelbe Nadelchen (aus siedendem Alkohol). F: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in siedendem Wasser und Äther. Gibt die BÜLowsche Reaktion.

**Mesoxalsäure-diäthylester-[2-carboxy-phenylhydrazon]** ([2-Carboxy-benzol-azo]-malonsäurediäthylester)  $C_{14}H_{16}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Acetylmalonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 796) in essigsaurer Lösung und diazotierter Anthranilsäure in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, HAILER, *B.* 35, 922). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Zeigt die BÜLowsche Reaktion.

**Mesoxalsäure-diamid-[2-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{10}O_4N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäuredimethylester-[2-carboxy-phenylhydrazon] (s. o.) und überschüssigem Ammoniak (BÜLOW, GANGHÖFER, *B.* 37, 4173). — Gelbe Nadelchen (aus siedendem Eisessig). F: 275°. Schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther. Gibt die BÜLowsche Reaktion.

**Mesoxalsäure-bis-methylamid-[2-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{14}O_4N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäuredimethylester-[2-carboxy-phenylhydrazon] (s. o.) und Methylamin (Bd. IV, S. 32) in Alkohol (B., G., *B.* 37, 4173). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 247°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in siedendem Wasser und Äther. Gibt die BÜLowsche Reaktion.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2-carboxy-phenylhydrazon]** (2-[Carboxy-benzolazo]-cyanessigsäureäthylester)  $C_{12}H_{11}O_4N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 22,6 g Cyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 585) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurer o-Diazobenzoessäure (dargestellt durch Diazotieren von 27,5 g Anthranilsäure) (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] 49, 349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. —  $AgC_{12}H_{10}O_4N_3$ . Gelb; nicht sehr beständig.

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2-carbomethoxy-phenylhydrazon]** ([2-Carbomethoxy-benzolazo]-cyanessigsäureäthylester)  $C_{13}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in zwei Formen, die als stereoisomere aufzufassen sind (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* 38, 2268).

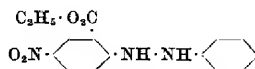
a) Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Form. *B.* Man diazotiert Anthranilsäuremethylester (Bd. XIV, S. 317), kuppelt die Diazoniumsalzlösung mit Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) in Gegenwart von Natriumacetat, führt das Rohprodukt in das (nicht näher beschriebene) Natriumsalz über und fällt dessen wäßr. Lösung mit Salzsäure (LAX, *J. pr.* [2] 63, 11, 12). — Krystalle (aus Äther). F: 139—140°.

b) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Form. *B.* Man verfährt zunächst wie bei der  $\alpha$ -Form angegeben, fällt aber die wäßr. Lösung des Natriumsalzes nicht mit Salzsäure, sondern durch Sättigen mit Kohlendioxyd (LAX, *J. pr.* [2] 63, 12). — Krystalle (aus Äther). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

$\alpha, \gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[2-carboxy-phenylhydrazono]- $\gamma$ -phenyl-buttersäureäthylester ([2-Carboxy-benzolazo]-benzoylbrenztraubensäureäthylester)  $C_{15}H_{15}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Benzoylbrenztraubensäure-äthylester (Bd. X, S. 815), gelöst in Alkohol unter Zusatz von Natriumacetat, durch Kuppeln mit diazotierter Anthranilsäure (BÜLOW, *B.* 37, 2208). — Gelbe Nadeln (aus 70%iger Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 158—160°. Löslich in verd. Natriumacetatlösung; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

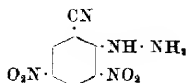
**2-Thionylhydrazino-benzoessäure**  $C_7H_5O_3N_2S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Beim Schütteln von salzsaurer 2-Hydrazino-benzoessäure (S. 624) in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) (KLIEBERSEN, *B.* 27, 2555). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°; zerfällt bei ca. 155° explosionsartig in Schwefeldioxyd und Indazoln (Syst. No. 3567).

**4-Nitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{15}H_{15}O_4N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 5-Nitro-2-phenyl-indazoln (Syst. No. 3567) beim Erwärmen von 1 Mol.

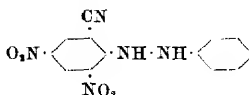


Gew. 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 403) mit 3—4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 100°; man trennt die beiden Körper durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, wobei das Nitrophenylindazoln sich zuerst abscheidet (RUPE, *B.* 30, 1099). — Goldgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 129—130°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Alkalien oder Sodalösung 5-Nitro-2-phenyl-indazoln.

**3.5-Dinitro-2-hydrazino-benzonitril, 4.6-Dinitro-2-cyan-phenylhydrazin**  $C_7H_5O_4N_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (Bd. X, S. 124) und Hydrazin in Alkohol (BLANKSMA, *R.* 20, 415). — Rote Krystalle. Zersetzt sich bei 280°.



**4.6-Dinitro-2-cyan-hydrazobenzol**  $C_{13}H_9O_4N_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (Bd. X, S. 124) und Phenylhydrazin in Alkohol (BL., *R.* 20, 414). — Rote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 270° bis 280°, ohne zu schmelzen.



### 3-Hydrazino-benzoesäure und ihre Derivate.

**3-Hydrazino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man diazotiert 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) in salpetersaurer Lösung mit salpetriger Säure, trägt das ausgeschiedene salpetersaure Salz der 3-Diazo-benzoesäure in eine kalte konz. Lösung von neutralem Kaliumsulfit ein, erwärmt gelinde und versetzt mit Salzsäure; beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz der Benzoessäure-diazosulfonsäure-(3) aus; dieses kann durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in 3-Hydrazino-benzoesäure verwandelt werden (GRIESS, *A.* 120, 126; *B.* 9, 1657). Man kann auch das Kaliumsalz der Benzoessäure-diazosulfonsäure-(3) durch Behandlung mit Zink und Essigsäure in das Kaliumsalz der 3-[ $\beta$ -Sulfohydrazino]-benzoessäure überführen und aus diesem durch Kochen mit Salzsäure die 3-Hydrazino-benzoesäure gewinnen (G.). — *Darst.* Man verteilt 100 g 3-Amino-benzoesäure in 400 g Wasser und 190 g konz. Salzsäure und gießt unter Abkühlen die berechnete Menge Natriumnitritlösung hinzu; die erhaltene Lösung gießt man sofort in eine möglichst kalt gehaltene Lösung von Natriumsulfid und übersättigt, sobald das Gemisch schwach gelb geworden ist, mit konz. Salzsäure; aus dem hierbei ausfallenden salzsauren Salz der 3-Hydrazino-benzoesäure wird durch Natriumacetat die freie Säure abgeschieden (RODER, *A.* 236, 164). — Schwach gelblich gefärbte Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186° (G.). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G.). Reagiert stark sauer; verbindet sich mit Basen und Säuren (G.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung (G.). Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in 3-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) über (G.). Beim Behandeln von 3-Hydrazino-benzoesäure mit Benzoldiazoniumnitrat entstehen 3-Azido-benzoesäure, Azidobenzol (Bd. V, S. 276), Anilin und 3-Amino-benzoesäure (G.). Läßt man Benzoldiazoniumacetat auf 3-Hydrazino-benzoesäure einwirken, so bildet sich auch noch 3-[ $\alpha$ -Benzoldiazo-hydrazino]-benzoessäure  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2250) (WOHL, SCHIFF, *B.* 33, 2746, 2747, 2753). —  $Ba(C_7H_5O_2N_2)_2 + 4 H_2O$ . Warzen. In Wasser sehr leicht löslich (G.). —  $C_7H_5O_3N_2 + HCl$ . Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem (G.).

**Amid**  $C_7H_9ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Auflösen von m.m'-Diazocamino-benzoesäure-diamid [ $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_3H$ ] (Syst. No. 2236) in salzsaurem Zinnchlorür (SCHULZE, *A.* 251, 166). —  $C_7H_9ON_3 + HCl$ . Krystallpulver. Unlöslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser, verd. Säuren und Alkalien.

**3-[Nitromethylen-hydrazino]-benzoessäure**  $C_8H_7O_4N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NO_2$  s. S. 629.

**3-Isopropylidenhydrazino-benzoesäure, Aceton-[3-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Man löst salzsaure 3-Hydrazino-benzoesäure in acetonhaltigem, heißem Wasser und setzt Natriumacetat oder die berechnete Menge Ätzkali hinzu (RODER, *A.* 236, 165). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. Schwer löslich in Äther und Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Reduziert in der Hitze FEHLINGSche Lösung. Wird beim Erwärmen mit Mineralsäuren und auch bei längerem Kochen mit Wasser in 3-Hydrazino-benzoesäure und Aceton zerlegt.

**3-Isopropylidenhydrazino-benzoesäure-äthylester, Aceton-[3-carbäthoxy-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Tl. Aceton-[3-carboxy-phenylhydrazon] (s. o.) mit 10 Tln. Alkohol und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (RODER, *A.* 236, 166). — F: 90—91°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, viel schwerer in Benzol und Ligroin.

**3-[( $\alpha$ -Nitro-allyliden)-hydrazino]-benzoesäure**  $C_{10}H_9O_4N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$  s. u.

**3-Benzaldehydazino-benzoesäure, Benzaldehyd-[3-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer heißen eisessigsäuren Lösung von 3-Hydrazino-benzoesäure mit Benzaldehyd (RODER, A. 236, 171). — Tafeln (aus verd. Alkohol). — Schmilzt bei 170—172° (R.), 173° (WOHL, SCHIFF, B. 33, 2754). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig (R.). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung (R.).

**3-Salicylaldehydazino-benzoesäure, Salicylaldehyd-[3-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{12}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und 3-Hydrazino-benzoesäure (TEMANN, B. 23, 3017). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 195°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Chloroform und Benzol. — Liefert mit Zinkstaub und 5%iger Schwefelsäure 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) und 2-Oxy-benzylamin (Bd. XIII, S. 579).

**[d-Glykosen]-bis-[3-carboxy-phenylhydrazon], [3-Carboxy-phenyl]-d-glykosazon**  $C_{20}H_{22}O_8N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von 1 Tl. salzsaurer 3-Hydrazino-benzoesäure mit 10 Tln. Wasser, 1 Tl. d-Glykose und  $1\frac{1}{2}$  Tln. Natriumacetat auf dem Wasserbade (RODER, A. 236, 172). — Schmilzt bei 206—208° unter Gasentwicklung. Fast unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig; leicht löslich in Alkalien.

**3-[Nitromethylen-hydrazino]-benzoesäure ([3-Carboxy-benzolazo]-nitromethan)**  $C_9H_7O_4N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NO_2$ . *B.* Beim Vermischen einer wäßr. Lösung von reinem Nitrat der 3-Diazo-benzoesäure (Syst. No. 2201) mit einer ziemlich verdünnten Lösung von Nitromethan (Bd. I, S. 74) in schwach überschüssiger Kalilauge (GRIESS, B. 18, 961). — Gelbrote Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Äther.

**3-[( $\alpha$ -Nitro-allyliden)-hydrazino]-benzoesäure ( $\gamma$ -[3-Carboxy-benzolazo]- $\gamma$ -nitro- $\alpha$ -propylen)**  $C_{10}H_9O_4N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus der Natrium-Verbindung des 3-Nitro-propens-(1) (Bd. I, S. 203) und dem Sulfat der 3-Diazo-benzoesäure (Syst. No. 2201) bei Gegenwart von Natriumacetat (ASKENASY, V. MEYER, B. 25, 1705). — Ziegelrote Krusten. Zersetzt sich bei 145—150°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in heißem Eisessig.

**3-[4-Phenyl-thiosemicarbazino]-benzoesäure**  $C_{14}H_{11}O_2N_3S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsäuren Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Hydrazino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) (RODER, A. 236, 173). — Nadeln (aus Alkohol). — Schmilzt bei 204—205° unter Gasentwicklung.

**3-Semicarbazino-benzamid**  $C_9H_{10}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Findet unter der Bezeichnung Kryogenin pharmazeutische Verwendung als Antipyretikum; über die pharmakologischen Eigenschaften vgl.: A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, CHEVROTIER, C. r. 135, 188; CARRIÈRE, C. r. 135, 1382. Farbenreaktionen: PÉGUERIE, C. 1905 I, 406.

**Hydrazobenzol-dicarbonssäure-(2.3'), o.m'-Hydrazobenzoesäure**  $C_{14}H_{12}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von o.m'-Azobenzoesäure (Syst. No. 2139) (PAAL, FRITZWEILER, B. 25, 3597). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 206°. Ziemlich leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**Hydrazobenzol-dicarbonssäure-(3.3'), m.m'-Hydrazo-benzoesäure**  $C_{14}H_{12}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von m.m'-Azobenzoesäure (Syst. No. 2139) in überschüssiger, kochender Natronlauge mit Eisenvitriollösung (STRECKER, A. 129, 141). Entsteht auch beim Behandeln von m.m'-Azobenzoesäure mit Ammoniak und Zink (St.). Durch Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) mit überschüssigem Natrium-amalgam, neben wenig 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) (St.). — Gelblichweiße Flocken (aus Alkohol durch Wasser). Unlöslich in Wasser; schwer löslich in kochendem Alkohol (St.). Leicht löslich in Alkalien; die alk. Lösungen absorbieren an der Luft allmählich Sauerstoff und enthalten dann m.m'-Azobenzoesäure (St.). Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung beim Erwärmen Silber ab (St.). Liefert beim Kochen mit gewöhnlicher Salzsäure Benzidin-dicarbonssäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 567) (GRIESS, B. 7, 1611). Beim Kochen mit Zinnchlorürlösung entstehen Benzidin-dicarbonssäure-(2.2'), eine Säure  $C_{14}H_{12}O_4N_2$  (S. 630) und eine Säure  $C_{14}H_{10}O_5N_2$  (S. 630) (KUSSEROW, B. 23, 913). — Bariumsalz. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (St.).

Säure  $C_{14}H_{12}O_4N_2$ . Entsteht neben Benzidin-dicarbonensäure-(2,2') und einer Säure  $C_{14}H_{10}O_3N_2$  (s. u.) bei anhaltendem Kochen von m.m'-Hydrazobenzoessäure mit Zinnchlorürlösung (KUSSEROW, *B.* 23, 913). — Citronengelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb  $200^{\circ}$ . Kaum löslich in Wasser und Alkohol. —  $NaC_{14}H_{11}O_4N_2 + 4 H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_{14}H_{11}O_4N_2)_2 + 2 H_2O$ . Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser. —  $C_{14}H_{12}O_4N_2 + HCl$ . Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. —  $C_{14}H_{12}O_4N_2 + HBr$ . Nadeln. —  $2 C_{14}H_{12}O_4N_2 + H_2SO_4$ . Nadeln.

Vgl. hierzu die als 4,2'-Diamino-diphenyl-dicarbonensäure(2,4') (?) aufgeführte Säure (Bd. XIV, S. 568).

Verbindung  $C_{14}H_{13}O_4N_3$ . *B.* Man diazotiert die Säure  $C_{14}H_{12}O_4N_2$  (s. o.) und läßt den entstandenen Diazokörper mehrere Stunden mit konz. Zinnchlorürlösung stehen (KUSSEROW, *B.* 23, 916). — Amorph. Sehr wenig löslich in sied. Wasser, unlöslich in Alkohol.

Säure  $C_{14}H_{10}O_3N_2$ . *B.* Siehe die Säure  $C_{14}H_{12}O_4N_2$  (s. o.) (KUSSEROW, *B.* 23, 917). — Gelbliche Nadeln (aus heißem Wasser). Die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert blau. —  $Ba(C_{14}H_9O_3N_2)_2 + 7 (?) H_2O$ . Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser. —  $C_{14}H_{10}O_3N_2 + HCl$ . Nadeln.

3-[( $\alpha$ -Carboxy-äthyliden)-hydrazino]-benzoessäure, Brenztraubensäure-[3-carboxy-phenylhydrazon]  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Vermischen der schwach salzsauren Lösungen von 3-Hydrazino-benzoessäure und Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) (RODER, *A.* 236, 167). — Krystalle mit  $1 H_2O$  (aus Eisessig). Wird bei  $110^{\circ}$  wasserfrei und schmilzt dann bei  $206-208^{\circ}$  unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

3-[( $\alpha$ -Carbäthoxy-äthyliden)-hydrazino]-benzoessäure-äthylester, Brenztraubensäureäthylester-[3-carbäthoxy-phenylhydrazon]  $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Tl. Brenztraubensäure-[3-carboxy-phenylhydrazon] mit 9 Tln. absol. Alkohol und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (RODER, *A.* 236, 168). — Nadeln. Schmilzt bei  $101-102^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Benzol. — Geht beim Erhitzen mit Zinkchlorid in Indol-dicarbonensäure-monoäthylester (Syst. No. 3286) über.

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[3-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäure ([3-Carboxy-benzolazo]-acetessigsäure)  $C_{11}H_{10}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Benzoessäure-diazoniumsulfat-(3) (Syst. No. 2201), Acetessigester (Bd. III, S. 632) und überschüssiger Kalilauge (GRIESS, *B.* 18, 962). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

Mesoxalsäure-[3-carboxy-phenylhydrazon] ([3-Carboxy-benzolazo]-malonsäure)  $C_{10}H_8O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)_2$ . *B.* Aus Benzoessäure-diazoniumnitrat-(3) (Syst. No. 2201), Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) und Kalilauge (GRIESS, *B.* 18, 962). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol.

Mesoxalsäure-dimethylester-[3-carboxy-phenylhydrazon] ([3-Carboxy-benzolazo]-malonsäuredimethylester)  $C_{12}H_{12}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzoessäure und Malonsäure-dimethylester in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4174). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei  $157-158^{\circ}$ . Leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, in verd. Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak. — Liefert mit Methylamin Mesoxalsäure-bis-methylamid-[3-carboxy-phenylhydrazon] (s. u.).

Mesoxalsäure-diamid-[3-carboxy-phenylhydrazon]  $C_{10}H_{10}O_4N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester-[3-carboxy-phenylhydrazon] (s. o.) und überschüssigem Ammoniak (B., G., *B.* 37, 4174). — Krystalle (aus verd. Eisessig). Schmilzt oberhalb  $285^{\circ}$ . Leicht löslich in Eisessig, schwer in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

Mesoxalsäure-bis-methylamid-[3-carboxy-phenylhydrazon]  $C_{12}H_{14}O_4N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Mesoxalsäuredimethylester-[3-carboxy-phenylhydrazon] (s. o.) (B., G., *B.* 37, 4174). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei  $247-248^{\circ}$ . Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-carboxy-phenylhydrazon] ([3-Carboxy-benzolazo]-cyanessigsäureäthylester)  $C_{12}H_{11}O_4N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Benzoessäure-diazoniumchlorid-(3) (Syst. No. 2201), Cyanessigester (Bd. II, S. 585) und Natriumacetat (MARQUARDT, *J. pr.* [2] 52, 172). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*  $222^{\circ}$ . Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. —  $AgC_{12}H_{10}O_4N_3$ .

3-Thionylhydrazino-benzoessäure  $C_7H_6O_3N_2S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Beim Schütteln von salzsaure 3-Hydrazino-benzoessäure in verd. alkoholischer Lösung mit Thionyl-

anilin (Bd. XII, S. 578) (KLIEBSEN, *B.* 27, 2554). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 231°. Fast unlöslich in Benzol, Äther, Petroläther und in kaltem Alkohol. Zersetzt sich, im Reagensglas erhitzt, explosionsartig. Beim Stehen mit Brom entsteht Benzoessäure-diazoniumperbromid-(3) (Syst. No. 2201). Thionylchlorid erzeugt Benzoessäure-diazoniumchlorid-(3).

**3-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-benzoessäure, [3-Hydrazino-benzoessäure]-N<sup>3</sup>-sulfonsäure**  $C_7H_5O_3N_2S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Bei der Reduktion des Kaliumsalzes der Benzoessäure-diazosulfonsäure-(3) (Syst. No. 2139) mit Zink und Essigsäure (GRIESS, *B.* 9, 1659). — Spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in Schwefelsäure und 3-Hydrazino-benzoessäure (S. 628). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Benzoessäure, Stickstoff und schweflige Säure. — Kaliumsalz. Warzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

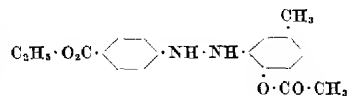
#### 4-Hydrazino-benzoessäure und ihre Derivate.

**4-Hydrazino-benzoessäure**  $C_7H_5O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Man übergießt 7 Tle. fein zerriebene salzsaure 4-Amino-benzoessäure (Bd. XIV, S. 418) mit 5 Tln. Salzsäure (D: 1,19) und 30 Tln. Wasser und setzt dem gut gekühlten Gemisch allmählich die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu. Die Flüssigkeit wird sofort in eine kalte, gesättigte Lösung von neutralem Natriumsulfit (auf 1 Mol.-Gew. Aminosäure etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Sulfit) eingetragen, die hellgelb gewordene Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und dann mit Zinkstaub versetzt. Man erwärmt gelinde, bis die Lösung farblos geworden ist und leitet dann in das gut gekühlte Filtrat Chlorwasserstoff. Das so gefällte salzsaure Salz der Hydrazino-benzoessäure wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert; aus dem salzsauren Salz erhält man durch Übersättigen mit Natronlauge und darauffolgendes Versetzen mit Essigsäure die freie Säure (E. FISCHER, *A.* 212, 337). — Nadeln oder Platten (aus Wasser). Schmilzt unter lebhaftem Aufschäumen bei 220—225°, dabei zum Teil in Kohlendioxyd und Phenylhydrazin zerfallend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. —  $C_7H_5O_3N_2 + HCl$  (bei 100°). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem.

**Hydrazobenzol-carbonsäure-(4)**  $C_{13}H_{11}O_2N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Reduktion von Azobenzol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 2139), gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub und Essigsäure (JACOBSON, STEINBRECK, *A.* 303, 388). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 192—193°. — Beim Versetzen der alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure erfolgt selbst in der Kälte Zerfall in Benzidin und Kohlendioxyd.

**Methylester**  $C_{14}H_{13}O_3N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Reduktion von Azobenzol-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 2139) mit Zinkstaub und Essigsäure (J., *St.*, *A.* 303, 389). — Nadeln. F: 114—115°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Benzol.

**6-Acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester**  $C_{18}H_{20}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Acetoxy-3-methyl-azobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 2139) durch Reduktion mittels Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, *A.* 365, 311). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 118—119°.



**4-Desyildenhydrazino-benzoessäure, Benzil-mono-[4-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{21}H_{16}O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 2—3-stdg. Erwärmen eines mit Alkohol verriebenen Gemenges aus 1 Mol.-Gew. Benzil (Bd. VII, S. 747) und 1 Mol.-Gew. 4-Hydrazino-benzoessäure (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1133). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 212° unter Zersetzung. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° Benzil-bis-[4-carbäthoxy-phenylhydrazon].

**Benzil-oxim-[4-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{21}H_{17}O_3N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) mit 1 Mol.-Gew. 4-Hydrazino-benzoessäure und absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (AU., CL., *B.* 27, 1134). — Prismen oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 249—250°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. — Beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Salzsäure auf 100—140° entstehen Benzil-bis-[4-carbäthoxy-phenylhydrazon] (S. 632) und 2-[4-Carbäthoxy-phenyl]-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol (Syst. No. 3813).

**Benzil-oximacetat-[4-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{23}H_{19}O_4N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzil-oxim-[4-carboxy-phenylhydrazon] (s. o.) und Essigsäureanhydrid (AU., CL., *B.* 27, 1135). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 176°.



**Benzil-bis-[4-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{25}H_{22}O_4N_4 = [HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2]_2$ . *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzil (Bd. VII, S. 747) mit 2 Mol.-Gew. 4-Hydrazino-benzoesäure und Alkohol (A $\ddot{u}$ ., Cl., *B.* 27, 1133). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 320°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**Benzil-oxim-[4-carbäthoxy-phenylhydrazon]**  $C_{23}H_{21}O_3N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2 \cdot C(N : OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 1 g Benzil-oxim-[4-carboxy-phenylhydrazon] mit 2 cem absol. Alkohol und 3 Tropfen konz. Salzsäure auf 140° (A $\ddot{u}$ ., Cl., *B.* 27, 1135). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 226°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

**Benzil-bis-[4-carbäthoxy-phenylhydrazon]**  $C_{32}H_{30}O_4N_4 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2]_2$ . *B.* Neben 2-[4-Carbäthoxy-phenyl]-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol (Syst. No. 3813) bei 12-stdg. Erhitzen von Benzil-oxim-[4-carboxy-phenylhydrazon] (S. 631) mit Alkohol und etwas Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (A $\ddot{u}$ ., Cl., *B.* 27, 1136). Beim Erhitzen von Benzil-mono-[4-carboxy-phenylhydrazon] (S. 631) mit absol. Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (A $\ddot{u}$ ., Cl.). Neben 2-[4-Carbäthoxy-phenyl]-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol (Syst. No. 3813) bei 16—20-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Benzil-mono-[4-carboxy-phenylhydrazon] mit 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin und 4 Tln. absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (A $\ddot{u}$ ., Cl.). Beim Erhitzen des Benzil-bis-[4-carboxy-phenylhydrazons] (s. o.) mit Natriumäthylat und Äthyljodid im Rohr auf 100° (A $\ddot{u}$ ., Cl.). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 229°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

**Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(4,4'), p,p'-Hydrazobenzoessäure**  $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH \cdot NH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von p,p'-Azobenzoessäure (Syst. No. 2139) mit Eisenvitriol und Natronlauge (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* 132, 148; BILFINGER, *A.* 135, 159). — Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol (*B.*).

**Diäthylester**  $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus p,p'-Azobenzoessäure-diäthylester (Syst. No. 2139) in alkoh. Lösung durch Reduktion mittels Zink und Ammoniak (F. MEYER, DAHLEM, *A.* 326, 333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Beginnt bei etwa 118° zu schmelzen. Sehr leicht oxydierbar.

**Mesoxalsäure-[4-carboxy-phenylhydrazon] ([4-Carboxy-benzolazo]-malonsäure)**  $C_{10}H_6O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Kochen von Mesoxalsäure-dimethylester-[4-carboxy-phenylhydrazon] mit 10%iger Natronlauge (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* 37, 4175). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 275° (Zers.).

**Mesoxalsäure-dimethylester-[4-carboxy-phenylhydrazon] ([4-Carboxy-benzolazo]-malonsäuredimethylester)**  $C_{12}H_{12}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus diazotierter 4-Amino-benzoesäure mit Malonsäuredimethylester (Bd. II, S. 572) in Gegenwart von Natriumacetat (*B.*, G., *B.* 37, 4175). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 238° (Zers.).

**Mesoxalsäure-diamid-[4-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{10}O_4N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester-[4-carboxy-phenylhydrazon] (s. o.) und überschüssigem Ammoniak (*B.*, G., *B.* 37, 4175). — Gelbe Krystalle. Schmilzt oberhalb 285°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in Alkohol, kaum in Äther.

**Mesoxalsäure-bis-methylamid-[4-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{12}H_{14}O_4N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester-[4-carboxy-phenylhydrazon] (s. o.) und alkoh. Methylanilnölösung (*B.*, G., *B.* 37, 4176). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 285°.

**4-Thionylhydrazino-benzoesäure**  $C_7H_6O_3N_2S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : SO$ . *B.* Beim Schütteln einer alkoholisch-wässrigen Lösung von salzsaurer 4-Hydrazino-benzoesäure mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) (KLEISEN, *B.* 27, 2555). — Gelbliche Krusten (aus Alkohol). *F.*: 258°.

**2-Nitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester**  $C_{15}H_{15}O_4N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. reinem farblosem Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-2-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 402) bei 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (WERNER, PETERS, *B.* 39, 190). — Gelbrote Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Gibt mit gelbem Quecksilberoxyd 2-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 2139).

2. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren  $C_8H_8O_2$ .

1. *Hydrazinoderivat der Phenylessigsäure*  $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 431).

$\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-phenylessigsäure  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht neben Anilin und  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 459) beim Behandeln einer abgekühlten Lösung von Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (S. 350) in verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (ELBERS, *A.* 227, 345). — Krystallinisch. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 158°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Äther, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, sehr leicht in Alkohol. Sehr leicht veränderlich. — Wird von ammoniakalischer Kupferlösung schon in der Kälte zu Benzoyl-ameisensäure-phenylhydrazon oxydiert.

2. *Hydrazinoderivat der p-Toluylsäure*  $C_8H_8O_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. IX, S. 483).

3-Nitro-4-[ $\beta$ -phenyl-hydrazino]-p-toluylsäure-nitril<sup>1)</sup>, *N*-Phenyl-*N'*-[2-nitro-4-cyan-benzyl]-hydrazin,  $\beta$ -[2-Nitro-4-cyan-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{14}H_{12}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-cyan-benzylchlorid  $\begin{matrix} NO_2 \\ | \\ NC-\langle \bigcirc \rangle-CH_2-NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  (Bd. IX, S. 504), gelöst in Äther, und 5 g Phenylhydrazin (BANSE, *B.* 27, 2165). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. Hydrazinoderivate der  $\beta$ -Phenyl-propionsäure  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 508).

$\beta$ -[2-Hydrazino-phenyl]-propionsäure, 2-Hydrazino-hydrozimtsäure  $C_9H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Hydrazino-zimtsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 282). Das Anhydrid  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(NH_2) \end{matrix} \cdot CO$  (Syst. No. 3183) wird erhalten, wenn man 2-[ $\beta$ -sulfo-hydrazino]-zimtsäures Natrium in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt und die farblos gewordene Lösung mit überschüssiger Salzsäure erwärmt (E. F., K.).

$\beta$ -[2-( $\alpha$ -Äthyl-hydrazino)-phenyl]-propionsäure, 2-[ $\alpha$ -Äthyl-hydrazino]-hydrozimtsäure  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln einer eissigsäuren Lösung von 2-Äthylnitrosamino-hydrozimtsäure (Bd. XIV, S. 490) mit Zinkstaub bei 60–70°. Verdampft man die Lösung zur Trockne, so hinterbleibt das Anhydrid der 2-[ $\alpha$ -Äthyl-hydrazino]-hydrozimtsäure  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_2H_5) \cdot NH \end{matrix}$  (Syst. No. 3567), das man durch Wasser vom Zinkacetat und durch Äther vom beigemengten 1-Äthyl-2-oxo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_2H_5) \end{matrix} \cdot CO$  (Syst. No. 3183) befreit. Man löst es nun in konz. Salzsäure und verdampft, wobei salzsaure 2-[ $\alpha$ -Äthyl-hydrazino]-hydrozimtsäure hinterbleibt (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 294). — Die freie Säure ist nicht bekannt. Die mit Alkali übersättigte Lösung des Hydrochlorids reduziert FEHLINGSche Lösung. Das Hydrochlorid zerfällt bei 150–160° in Chlorwasserstoff, Wasser und das Anhydrid. Auch beim Eindampfen der wäßr. Lösung des Hydrochlorids mit Natriumacetat entsteht das Anhydrid. —  $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. F: 146°.

$\alpha$ -Hydrazino- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Hydrazino-hydrozimtsäure  $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure (Syst. No. 2221) mit Natriumamalgam (W. TRAUBE, LONGINESCU, *B.* 29, 675). — Krystalle (aus Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol und Äther.

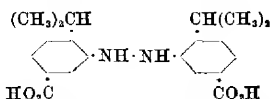
$\alpha$ -Benzalhydrazino- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Benzalhydrazino-hydrozimtsäure  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Hydrazino-hydrozimtsäure (s. o.) und Benzaldehyd (W. T., L., *B.* 29, 675). — F: 153°. Schwer löslich in verd. Säuren. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Benzaldehyd und  $\alpha$ -Hydrazino-hydrozimtsäure.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

$\alpha$ -Salicylaldehydhydrazino- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Salicylaldehydhydrazino-hydrozimtsäure  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Hydrazino-hydrozimtsäure (S. 633) und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (W. T., L., *B.* 29, 675). — *F.*: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**4. Hydrazinoderivat der Cuminsäure**  $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 546).

**2,2'-Diisopropyl-hydrazobenzol-dicarbonensäure-(5,5'), 3,3'-Hydrazocuminsäure<sup>1)</sup>**  $C_{20}H_{24}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Natriumamalgam (MOLTSCHANOWSKI, *JK.* 19, 295; *B.* 20 Ref., 699). — Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (M.). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, *JK.* 21, 489; *B.* 22 Ref., 834; *Bl.* [3] 2, 727.



## b) Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$ .

**1. Hydrazinoderivate der Zimtsäure**  $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 573).

**2-Hydrazino-zimtsäure**  $C_9H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Man reibt 2-[ $\beta$ -sulfo-hydrazino]-zimtsäures Natrium (s. u.) mit konz. Salzsäure zum Brei an, den man auf dem Wasserbade erhitzt, bis er braun und dünnflüssig wird; dann läßt man erkalten und neutralisiert die Lösung nahezu mit Natron (E. FISCHER, TAFEL, A. 227, 309); zur Reinigung fällt man durch wenig Natriumacetat harzige Beimengungen. versetzt die filtrierte Lösung mit mehr Natriumacetat und engt sie dann ein; die ausgeschiedene 2-Hydrazino-zimtsäure wird mit heißem Alkohol gewaschen (E. Fr., KUZEL, A. 221, 276). — Schwachgelbe Krystalle. Schmilzt bei 171°<sup>2)</sup> unter Bildung von Essigsäure und Indazol (Syst. No. 3473) (E. Fr., KÜ.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser; zersetzt sich beim Eindampfen mit Wasser (E. Fr., KÜ.). Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; ziemlich leicht löslich in heißer Essigsäure; diese Lösung bleicht Lackmus und Indigo (E. Fr., KÜ.). Reduziert FEHLINGSche und ammoniakalische Silberlösung (E. Fr., KÜ.). Oxydiert sich in alkal. Lösung leicht an der Luft zu Indazolyl-(3)-essigsäure (Syst. No. 3646) (E. Fr., T., A. 227, 325). —  $C_9H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (E. Fr., KÜ.).

Verbindung  $C_9H_8ON_2 = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ N(NH_2) \cdot CO \end{matrix}$  s. Syst. No. 3184.

**2-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-zimtsäure, [2-Hydrazino-zimtsäure]-N $\beta$ -sulfonsäure**  $C_9H_{10}O_5N_2S = HO_3S \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Eine Lösung von Zimtsäurediazoniumchlorid-(2) (Syst. No. 2201) wird in eine kalte gesättigte Lösung von Natriumsulfit eingetragen und die erhaltene Lösung mit rauchender Salzsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, versetzt; man fügt nun sofort in der Kälte Zinkstaub hinzu, filtriert, sobald die Lösung schwachgelb geworden ist, und sättigt das Filtrat bei 100° mit Kochsalz; nach dem Erkalten wird durch Zusatz von Eisessig das saure Natriumsalz der 2-[ $\beta$ -Sulfo-hydrazino]-zimtsäure gefällt (E. FISCHER, KUZEL, A. 221, 274). — Das saure Natriumsalz reduziert schon in der Kälte FEHLINGSche Lösung und Quecksilberoxyd. Durch kalte Salzsäure wird es in Schwefelsäure und 2-Hydrazino-zimtsäure gespalten; beim Zerlegen mit warmer Salzsäure tritt daneben 1-Amino-carbostyryl  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ N(NH_2) \cdot CO \end{matrix}$  (Syst. No. 3184) auf. — Saures Natriumsalz  $NaC_9H_8O_5N_2S$ . Hellgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in gesättigter Kochsalzlösung.

**2. Hydrazinoderivat der  $\beta$ -Styryl-propionsäure**  $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 620).

**$\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]- $\beta$ -styryl-propionsäure**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Phenylhydrazinsalz entsteht aus Cinnamalelessigsäure (Bd. IX,

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Cuminsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

<sup>2)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde von v. AUWERS, FRESE, A. 450 [1926], 303 für die reine Verbindung der Schmelzpunkt 196—197° gefunden.

S. 638) und Phenylhydrazin beim Stehen in methylalkoholischer Lösung in der Winterkälte (RIEDEL, SCHULTZ, A. 367, 30). — Phenylhydrazinsalz  $C_{17}H_{18}O_2N_2 + C_6H_5N_2$ . Gelbe Krystalle. F:  $160^{\circ}$  (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder beim Erhitzen mit Wasser, Alkalien oder Säuren unter Rückbildung von Cinnamalessigsäure. Liefert in absol. Äther mit Brom ein bei ca.  $150^{\circ}$  sich zersetzendes Dibromid.

## 2. Hydrazinoderivate der Dicarbonsäuren.

### a) Hydrazinoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ .

2.5-Bis-phenylhydrazino-cyclohexadien-(1.4 und 2.5)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester, 2.5-Bis-phenylhydrazino-4.4' und 4.2.5-dihydroterephthalsäure-diäthylester  $C_{24}H_{28}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \swarrow C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ \searrow CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  und  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \swarrow CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \\ \searrow CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  s. S. 386.

### b) Hydrazinoderivate einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-10}O_4$ .

$\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]- $\beta$ -phenyl-isobornsteinsäure,  $\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-benzylmalonsäure  $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Entsteht in Form ihres Dikaliumsalzes bei kurzem Erwärmen von  $\beta$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-benzylmalonsäure-diäthylester (s. u.) mit absol. alkoh. Kalilauge (GOLDSTEIN, B. 28, 1453). — Die freie Säure ist nicht bekannt; beim Ansäuern der Lösung des Kaliumsalzes erfolgt sofort Spaltung in Malonsäure und Benzaldehyd-phenylhydrazon. —  $K_2C_{16}H_{14}O_4N_2$ . Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylester  $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Benzalmalonsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 892), gelöst in Benzol, und Phenylhydrazin (BLANK, B. 28, 147). — Nadeln. F:  $94,5^{\circ}$  (Zers.). Zerfällt beim Erhitzen wie auch beim Kochen mit absol. Alkohol in Malonsäuredimethylester und Benzaldehyd-phenylhydrazon.

Diäthylester  $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Benzalmalonsäure-diäthylester und Phenylhydrazin in benzolischer Lösung (GOLDSTEIN, B. 28, 1451). — Prismen (aus absol. Äther). F:  $79 - 80^{\circ}$ . Schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt in der Hitze in Malonsäureester und Benzaldehyd-phenylhydrazon.

$\beta$ -[ $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-hydrazino]- $\beta$ -phenyl-isobornsteinsäure,  $\beta$ -[ $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-hydrazino]-benzylmalonsäure  $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Entsteht in Form des Kaliumsalzes durch Verseifung des  $\beta$ -[ $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-hydrazino]-benzylmalonsäure-diäthylesters (s. u.) mit absolut-alkoholischer Kalilauge (GOLDSTEIN, B. 29, 813). — Die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes zerfällt beim Ansäuern in Benzalmethylphenylhydrazin und Malonsäure. —  $K_2C_{17}H_{16}O_4N_2$ .

Diäthylester  $C_{21}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Benzalmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 892) und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (GOLDSTEIN, B. 29, 813). — Krystallpulver (aus 93 $\frac{1}{10}$ igem Alkohol). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform. —  $C_{21}H_{26}O_4N_2 + HCl$ . Gibt an Wasser alle Salzsäure ab.

### c) Hydrazinoderivate einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-18}O_4$ .

4.4'-Dihydrazino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')  $\begin{matrix} HO_2C & & CO_2H \\ & \diagdown & \diagup \\ & C_6H_4 & - & C_6H_4 \\ & \diagup & \diagdown \\ H_2N \cdot NH & & NH \cdot NH_2 \end{matrix}$   $C_{14}H_{14}O_4N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Natriumdisulfidlösung auf Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-bis-diazoniumchlorid-(4.4') (Syst. No. 2201) und Zersetzen des Produktes mit konz. Salzsäure (BÜLOW, v. REDEN, B. 31, 2580). — Grau- bis rötlichweiße Kryställchen (aus Natriumacetatlösung). Verkohlt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Oxydiert sich leicht in alkalischen Lösungen.

**4.4'-Bis-isopropylidenhydrazino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')**  $C_{20}H_{22}O_4N_4 = [(CH_3)_2C:N:NH \cdot C_6H_5(CO_2H)]_2$ . *B.* Aus 4.4'-Dihydrazino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') und Aceton in verdünnt-essigsaurer Lösung (*B.*, v. *R.*, *B.* 31, 2581). — Dunkelgrüne Kryställchen (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt bei 265—267°. Unlöslich in Benzol und Ligroin. Die gelbe schwefelsaure Lösung wird durch Kaliumdichromat dunkelblaurot gefärbt.

**4.4'-Bis-[(acetyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')** (**Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-4.4'-bis-azoacetessigsäureäthylester**)  $C_{26}H_{26}O_{10}N_4 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5(CO_2H)]_2$ . *B.* Man diazotiert 4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (*Bd.* XIV, S. 568), löst die auskrystallisierte Bis-diazoverbindung in Wasser und trägt die Lösung in eine auf 5—10° abgekühlte Lösung von Acetessigester in wäbr. Natriumacetatlösung ein (*B.*, v. *R.*, *B.* 31, 2579). — Krystalle (aus Alkohol) mit 1  $H_2O$ . *F.*: 275—278°. Leicht löslich in Eisessig, wenig löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Ligroin. Fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

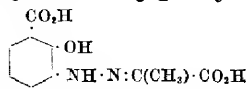
**4.4'-Bis-[(dicarbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester**, (**3.3'-Dicarbäthoxy-diphenylen-(4.4')-bis-[mesoxalsäurediäthylester-hydrazon]**) (**Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester**) - **4.4'-bis-azomalonsäurediäthylester**  $C_{32}H_{36}O_{12}N_4 = [(C_2H_5 \cdot O_2C) : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2$ . *B.* Man diazotiert 4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3'), löst die auskrystallisierte Bis-diazoverbindung in Wasser und trägt die Lösung in eine Lösung von Malonsäure-diäthylester in einem Gemisch von Natriumacetatlösung und etwas Alkohol ein; man läßt 24 Stdn. stehen und krystallisiert den entstandenen Niederschlag mehrmals aus siedendem Alkohol um, wodurch die zunächst gebildete 4.4'-Bis-[(dicarbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyldicarbonsäure-(3.3') in 4.4'-Bis-[(dicarbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester übergeführt wird (*B.*, v. *R.*, *B.* 31, 2580). — Braungelbe Tafeln mit 2  $H_2O$ . *F.*: 257°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

## H. Hydrazino-oxy-carbonsäuren.

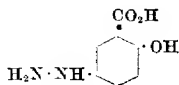
### 1. Hydrazinoderivate einer Oxy-carbonsäure mit 3 Sauerstoffatomen.

#### Hydrazinoderivate einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_3$ .

**3-[( $\alpha$ -Carboxy-äthyliden)-hydrazino]-2-oxy-benzoesäure**, **3-[( $\alpha$ -Carboxy-äthyliden)-hydrazino]-salicylsäure<sup>1)</sup>**, **Brenztraubensäure-[2-oxy-3-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{10}H_{10}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 3-Diazo-salicylsäure (Syst. No. 2201) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure und Umsetzung der hierbei entstehenden unbeständigen (nicht näher beschriebenen) 3-Hydrazino-salicylsäure mit Brenztraubensäure (*ZAHN, J. pr.* [2] 61, 534). — Gelbliches Krystallmehl (aus Alkohol). *F.*: 205°.



**5-Hydrazino-2-oxy-benzoesäure**, **5-Hydrazino-salicylsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_8O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Eintragen von 20 Tln. mit Wasser angerührter 5-Diazo-salicylsäure (Syst. No. 2201) in eine Lösung von 60 Tln. Zinnchlorür in 350 Tln. rauchender Salzsäure bei 0° (*AUDEN, Diss.* [Tübingen 1897], S. 17). — Pulver. *F.*: 148° (*Av.*, *Chem. N.* 80, 302; *Diss.*). — Hydrochlorid. Nadeln (*Av.*, *Chem. N.* 80, 302; *Diss.*).



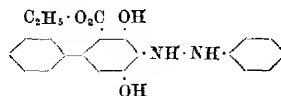
**$\alpha,\beta$ -Bis-[4-oxy-3-carboxy-phenylhydrazono]-propan**, **Methylglyoxal-bis-[4-oxy-3-carboxy-phenylhydrazon]**  $C_{17}H_{16}O_8N_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Methylglyoxal (*Bd.* I, S. 762) und 5-Hydrazino-salicylsäure (v. *PECHMANN, BAUER, AUDEN, B.* 33, 645; *Av.*, *Chem. N.* 80, 302). — Gelbes Krystallpulver. *F.*: 192° (v. *P.*, *B.*, *Av.*; *Av.*). Färbt sich mit Ferrichlorid dunkelgrün (*Av.*).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. *Bd.* X, S. 43.

$\beta$ - $\gamma$ -Bis-[4-oxy-3-carboxy-phenylhydrazono]-pentan, Acetylpropionyl-bis-[4-oxy-3-carboxy-phenylhydrazon]  $C_{19}H_{20}O_6N_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus Acetylpropionyl (Bd. I, S. 776) und 5-Hydrazino-salicylsäure (v. RECHMANN, BAUER, AUDEN, B. 33, 645). — Gelbes Pulver. Existiert in zwei stereoisomeren(?) Formen: die in Alkohol schwerer lösliche Form schmilzt bei 220°, die leichter lösliche bei 197° (AUDEN, Chem. N. 80, 302).

## 2. Hydrazinoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 4 Sauerstoffatomen.

4 - Phenylhydrazino - 3,5 - dioxy - diphenyl - carbon - säure - (2) - äthylester  $C_{21}H_{20}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu das 5-Phenylhydrazon des 2-Phenyl-cyclohexantrion-(4.5.6)-carbonsäure-(1)-äthylesters, S. 381.



## J. Hydrazino-oxo-carbonsäuren.

### 1. Hydrazinoderivate einer Oxo-carbonsäure mit 3 Sauerstoffatomen.

Phenylhydrazino - [campheryliden - (3)] - essigsäure - alkylester

$C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{matrix} C : C(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot R$  sind desmotrop mit Phenylhydrazono - [campheryl - (3)] - essigsäure - alkylestern, Campheroxalsäurealkylester - phenylhydrazonen

$C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{matrix} CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot R$ , S. 366.

Semicarbazino - [campheryliden - (3)] - essigsäure  $C_{13}H_{19}O_4N_3 =$

$C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{matrix} C : C(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit dem Monosemicarbazon der Campher-

oxalsäure  $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{matrix} CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ , Bd. X, S. 799.

Hydrazo-[campheryliden-(3)-essigsäure], „Biscamphoformenamincarbonsäure“

$C_{34}H_{32}O_6N_2 = \left[ C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{matrix} C : C(CO_2H) \cdot NH \right]_2$  ist desmotrop mit dem Azin der Campheroxal-säure  $\left[ C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{matrix} CH \cdot C(CO_2H) : N \right]_2$ , Bd. X, S. 799.

### 2. Hydrazinoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 5 Sauerstoffatomen.

6 oder 7 - Phenylhydrazino - 1,2 - benzo - cycloheptadien - (1,3) - on - (5) - dicarbon - säure - (4,6) - diäthylester  $C_{23}H_{21}O_5N_2 =$

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \end{matrix}$  oder  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH(N_2H_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \end{matrix}$  . B. Beim

Kochen von 1,2-Benzo-cycloheptatrien-(1,3,6)-on-(5)-dicarbonsäure-(4,6)-diäthylester (Bd. X, S. 879) mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Rückfluß (THIELE, SCHNEIDER, A. 369, 296). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 138°.

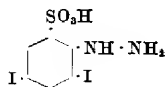
## K. Hydrazino-sulfonsäuren.

### 1. Hydrazinoderivate der Monosulfonsäuren.

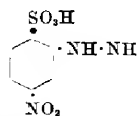
#### a) Hydrazinoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$ .

**1. Hydrazinoderivate der Benzolsulfonsäure**  $C_6H_5O_3S = HO_3S \cdot C_6H_5$  (Bd. XI, S. 26).

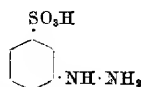
**3.5-Dijod-2-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dijod-phenylhydrazin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_3O_3N_2I_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von diazotierter 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 685) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (BOYLE, *Soc.* 95, 1707). — Gleicht im Aussehen der 2.6-Dijod-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (S. 643). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung 3.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 66).



**4-Nitro-2-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Nitro-phenylhydrazin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_7O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 5-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 685) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, *B.* 18, 2194). — Braungelbe Nadeln mit 1  $H_2O$ . Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem. —  $KC_6H_5O_5N_3S + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Hellbraune Tafeln. —  $Ba(C_6H_5O_5N_3S)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Rubinrote Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $Pb(C_6H_5O_5N_3S)_2 + 4H_2O$ . Gelbe Nadeln.



**3-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylhydrazin-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_5O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von diazotierter Anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 688) mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 0° (LIMPRICHT, *B.* 21, 3409). — Tafeln oder Nadeln mit 2  $H_2O$  (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 110° (L.). 100 g der bei 22° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 2,8 g wasserfreie Substanz; leicht löslich in heißem Wasser, kaum in Alkohol und Äther (L.). — Wird von salpetriger Säure in 3-Azido-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 80) übergeführt (L.). Kondensation mit Phenanthrenchinon: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 40745; *Frdl.* 1, 559.



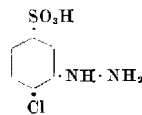
**3-Benzalhydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), Benzaldehyd-[3-sulfo-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{12}O_3N_2S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Phenylhydrazin-sulfonsäure-(3) in Natronlauge mit Benzaldehyd (LIMPRICHT, *B.* 21, 3410). —  $NaC_{13}H_{11}O_3N_2S + 2H_2O$ . Tafeln. Verliert bei 110° das Krystallwasser. Löst sich leicht in heißem Wasser, schwer in Alkohol und Äther.

**Hydrazobenzol-disulfonsäure-(3.3')**  $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Entsteht in Form von Salzen aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung (Anilinfabr. WÜLFING, D. R. P. 108427; *C.* 1900 I, 1175; vgl. ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] 66, 559); aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) durch Erwärmen mit Zinkstaub und Barytwasser (LIMPRICHT, *B.* 23, 1056). Entsteht neben Anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 688) und Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 794) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in mit Wasser angerührtes basisches Bleisalz der Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152) unter Erwärmen (L., *B.* 23, 1055). — Nadeln. Verkohlt auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). — Wird von Mineralsäuren in Benzidin-disulfonsäure-(2.2') umgewandelt (L.). Geht beim Abdampfen der alkal. Lösung in Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') über (L.). —  $K_2C_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + H_2O$ . Hellgelbe Krystallkrusten (L.). —  $BaC_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 2(?)H_2O$ . Krystallkrusten; unlöslich in 95%igem Alkohol (L.).

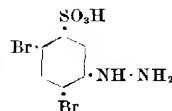
**Diamid**  $C_{12}H_{10}O_4N_4S_2 = [H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH-]_2$ . *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 70) durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (LIMPRICHT, F. MEYER, *A.* 268, 132). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). *F.*: 248°. Fast unlöslich in Äther, Chloroform

und Toluol, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton; leicht löslich in Natronlauge. Beim Erhitzen mit wäbriger oder alkoholischer Salzsäure entstehen Benzidin-disulfonsäure-(2,2')-diamid (Bd. XIV, S. 795), Azobenzol-disulfonsäure-(3,3')-diamid (Syst. No. 2152) und 3-Aminobenzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XIV, S. 690). —  $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadelchen. —  $\text{K}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln und Blättchen.

**4-Chlor-3-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Chlor-phenylhydrazin-sulfonsäure-(3)**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{ClS}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 691) durch Diazotierung und Reduktion der Diazoverbindung (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 198708; *C.* 1908 II, 213). Liefert beim Erhitzen mit dem Natriumsalz der Dioxysulfonsäure (Bd. III, S. 830) einen gelben Farbstoff der Tartrazinreihe.

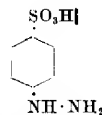


**4,6-Dibrom-3-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), 4,6-Dibrom-phenylhydrazin-sulfonsäure-(3)**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4,6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 693) beim Eintragen in eine abgekühlte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure (NEUMANN, *B.* 21, 3417). — Schwer löslich in Wasser.



**Hydrazobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3,3')**  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_4 = [\text{HS} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}]_2$ . *B.* Entsteht neben Azobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3,3') (Syst. No. 2152) beim allmählichen Eintragen von Azobenzol-disulfonsäure-(3,3')-dichlorid (Syst. No. 2152) in eine konzentrierte gut abgekühlte Lösung von Bariumhydrosulfid; hierbei fällt das Bariumsalz der Hydrazobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3,3') sofort aus, während jenes der Azobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3,3') gelöst bleibt; man wäscht das Salz mit Äther, löst es in heißem Wasser und fällt mit Alkohol (R. BAUER, *A.* 229, 354). — Bei der Oxydation des Bariumsalzes mit Kaliumpermanganat entsteht Azobenzol-disulfonsäure-(3,3'), mit 1 Mol.-Gew. Quecksilberoxyd in der Wärme Azobenzol-sulfinsäure-(3)-thiosulfonsäure-(3') (Syst. No. 2152). —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, die ihr Krystallwasser bei  $130^\circ$  verlieren. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. An der Luft leicht oxydierbar.

**4-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 1 Tl. Phenylhydrazin in 6 Tle. gut gekühlte konzentrierte Schwefelsäure ein und erwärmt die Mischung  $\frac{1}{4}$  Stde. auf  $80-100^\circ$  (GALLINEK, v. RICHTER, *B.* 18, 3173; CLAISEN, ROOSEN, *A.* 278, 297; ACREE, *Am.* 37, 363; vgl. LIMPRICHT, *B.* 18, 2196). Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) entsteht ferner beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Phenylhydrazin-4- $\beta$ -disulfonsäure (S. 643) mit konz. Salzsäure (v. PECHMANN, *B.* 28, 864, 867). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Phenylhydrazin-4- $\alpha,\beta$ -trisulfonsäure (S. 643) mit Salzsäure (v. PE., *B.* 28, 865, 868). Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) in eine verdünnte, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfid, Erwärmen der Lösung und Kochen mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, *A.* 190, 76; vgl. STRECKER, *B.* 4, 785; RÖMER, *Z.* 1871, 482; v. PE., *B.* 28, 865). Bei der Reduktion von p-diazobenzolsulfonsäurem Natrium (Syst. No. 2202) mit Natriumamalga in alkal. Lösung (BAMBERGER, *B.* 30, 218). Aus Diazobenzolsulfonsäure-(4)  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$  (Syst. No. 2221) mit Natriumamalga in schwach alkalischer Lösung (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* 330, 13, 35). — Wasserfreie Nadeln oder Blättchen (STR.; RÖ.); Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (aus Wasser) (GA., v. RL.; CL., RO.). Wird bei  $110^\circ$  wasserfrei (GA., v. RL.). *F.*:  $286^\circ$  (MANUELLI, DE RIGHI, *G.* 29 II, 161). Wenig löslich in Alkohol (STR.; RÖ.). 100 g Wasser von  $11,5^\circ$  lösen etwa 0,57 g, 100 g siedendes Wasser ca. 3,5 g (BILTZ, MAUE, SIEDEN, *B.* 35, 2003 Anm.). — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine wäbr. Suspension von Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) unter Kühlung entsteht p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) (PFÜLF, *A.* 239, 216). Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) reduziert Silbersalze (STR.; RÖ.). Verliert beim Kochen mit Kupfersulfat allen Stickstoff (GA., v. RL.). Liefert mit Benzaldehyd  $\beta$ -[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (S. 640), mit Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31)  $\beta$ -[2- $\alpha$ -Dioxy-benzyl]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (S. 641) (BL., MAURÉ, SL., *B.* 35, 2003, 2004). Kondensation mit Benzil zu Farbstoffen: R. MEYER, D. R. P. 45272; *Frdd.* 2, 477. Kondensation mit Phenanthrenchinon: Akt. Ges. f. Anilin., D. R. P. 40745; *Frdd.* 1, 559. Beim Erwärmen des Natriumsalzes der Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) mit dem Natriumsalz der Dioxysulfonsäure (Bd. III, S. 830) in wäbr. Lösung entsteht Tartrazin  $\text{NaO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{matrix} \diagup \text{N}=\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{Na} \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}$  (Syst. No.





3697) (Bd. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 34294; *Frdl.* 1, 558; ZIEGLER, LOCHER, *B.* 20, 840; ANSCHÜTZ, *A.* 294, 226; GNEHM, BENDA, *A.* 299, 127; vgl. *Schultz*, *Tab.* No. 23). Verwendung der Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) zur colorimetrischen Bestimmung der Molekulargröße von Kohlehydraten: WACKER, *B.* 41, 266; 42, 2675. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ . Nadeln oder Tafeln (GA., v. RL.). —  $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser; verliert das Krystallwasser im Exsiccator (GA., v. RL.). —  $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (ACREE). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (STR.; RÖ.). Prismen. Leicht löslich in Wasser (GA., v. RL.). —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei  $125^\circ$ ; sehr schwer löslich in heißem Wasser (GA., v. RL.). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (RÖ.; GA., v. RL.).

4-[ $\alpha$ -Methyl-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1),  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1 Tl. schwefelsaurem  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (S. 117) mit 6 Tln. rauchender Schwefelsäure (5%  $\text{SO}_3$  enthaltend) auf dem Wasserbade (PRÜLF, *A.* 239, 219). — Blättchen (aus heißem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol. —  $\text{NaC}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.

Hydrazobenzol-sulfonsäure-(4)  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Behandeln von Azobenzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2152) mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung (GRIESS, *A.* 154, 213; NOELTING, WERNER, *B.* 23, 3255). — Bei der Einw. von Salzsäure auf das Ammoniumsalz erhält man Benzidinsulfat (Bd. XIII, S. 219) (G.; N., W.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{S})_2$ . Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (GR.; vgl. N., W.).

4-[Nitromethylen-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1), Nitroformaldehyd-[4-sulfo-phenylhydrazon]  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$  s. S. 641.

4[( $\alpha$ -Nitro-äthyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1)  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$  s. S. 642.

4-Isopropylidenhydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), Aceton-[4-sulfo-phenylhydrazon]  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Beim Versetzen einer ca.  $70^\circ$  warmen, wäßrigen Lösung von Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) mit Aceton (PRÜLF, *A.* 239, 216). — Blättchen (aus heißem Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Reduziert selbst beim Kochen FEHLINGsche Lösung nicht.

4-[( $\alpha$ -Nitro-isobutyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1)  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  s. S. 642.

4-[ $\beta$ -( $\alpha$ -Oxy-benzyl)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1),  $\beta$ -[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) in heißer wäßriger Lösung und Benzaldehyd (BILTZ, MAUÉ, SIEDEN, *B.* 35, 2004; vgl. PRÜLF, *A.* 239, 218). — Weiße Krystalle, die sich im Lichte und beim Erwärmen gelb färben und sich bei ca.  $95^\circ$  zersetzen (B., M., S.). Leicht löslich in Wasser, sonst in trockenem Zustande schwer löslich (B., M., S.). Beim Kochen der wäßrigen Lösung erfolgt Spaltung in die Komponenten (B., M., S.). —  $\text{NaC}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4), Benzaldehyd und Natronlauge (B., M., S.; vgl. PR.). Krystalle (aus heißem Wasser) von wechselndem Krystallwassergehalt; beständiger als die freie Säure (B., M., S.). —  $\text{Ca}(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (PR.).

4-[ $\beta$ -(3-Nitro- $\alpha$ -oxy-benzyl)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1),  $\beta$ -[3-Nitro- $\alpha$ -oxy-benzyl]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (S. 639) in wäßriger Lösung und 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) bei ca.  $70^\circ$  (BILTZ, MAUÉ, SIEDEN, *B.* 35, 2007). — Citronengelbe (im trocknen Zustande orangegelbe) Prismen. Zersetzt sich zwischen  $80^\circ$  und  $90^\circ$ . Ist hygroskopisch. —  $\text{NaC}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_5\text{S}$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) in Natronlauge und m-Nitro-benzaldehyd. Gelbrote Nadelchen (aus Wasser).

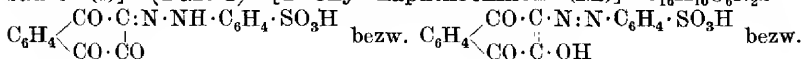
4-[2,4-Dinitro-benzaldehydazino]-benzol-sulfonsäure-(1), 2,4-Dinitro-benzaldehyd-[4-sulfo-phenylhydrazon]  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ . *B.* Durch Behandeln von 5 g 2,4-Dinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 138) mit einer Mischung von 10 ccm rauchender (70%  $\text{SO}_3$  enthaltender) und 50 ccm konz. Schwefelsäure (SACHS, KEMPF, *B.* 35, 1231, 2705, 2711). Aus 2,4-Dinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 264) und Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (SA., KE., *B.* 35, 1231). — Rotgelbe Nadeln. Schmilzt gegen  $217^\circ$  (Zers.). Löslich in kochendem Wasser, leichter nach Zusatz von Alkohol. Ist etwas hygroskopisch. Die rote wäßrige Lösung wird durch Natronlauge zunächst blau, auf Zusatz von wenig Wasser violett, von viel Wasser grün gefärbt; mehr Natronlauge erzeugt

zunächst wieder Blaufärbung, die bei weiterem Zusatz von Lauge über Lila in Rot übergeht. Färbt Wolle tief bordeauxrot, Seide gelbstichig scharlachrot.

**4-[2.4.6-Trinitro-benzalhydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1), 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-[4-sulfo-phenylhydrazon]**  $C_8H_5O_6N_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (S. 138) in ein Gemisch aus rauchender und konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* 39, 2759). — Hellrote Nadeln. *F.* 211°. Löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen. Die wäßr. Lösung gibt mit Kalilauge unbeständige Färbungen, die schnell in ein schmutziges Grün übergehen. Färbt Wolle und Seide echt braunrot.

**4-[4-Methyl-benzalhydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1), p-Toluyaldehyd-[4-sulfo-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{14}O_3N_2S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) und p-Toluyaldehyd (Bd. VII, S. 297) (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* 32, 1286). — Gelbliche Prismen. *F.* 270—271°.

**1.3.4-Trioxo-2-[4-sulfo-phenylhydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)** bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)] bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)]  $C_{16}H_{10}O_6N_2S =$



$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(OH) : C \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ \diagdown CO - CO \end{array}$ . *B.* Das Natriumsalz fällt aus auf Zusatz von Natriumchlorid zu einem Gemisch einer schwach essigsäuren Lösung der Natriumsalze von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) bzw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 300) und von p-Diazobenzol-sulfonsäure (KEHRMANN, GOLDENBERG, *B.* 30, 2129). —  $NaC_{16}H_9O_6N_2S$  (bei 100°). Gelblich-rote Blättchen.

**4-[(α-Nitro-β-oxy-äthyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1)**  $C_8H_5O_6N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$  s. S. 642.

**4-[β-(2.α-Dioxy-benzyl)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1), β-[2.α-Dioxy-benzyl]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)**  $C_{14}H_{14}O_5N_2S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) in heißem Wasser (BULTZ, MAURÉ, SIEDEN, *B.* 35, 2003). — Gelbe Nadelchen. Zersetzt sich gegen 110°. Ist nicht umkrystallisierbar. Spaltet sich beim Kochen mit Wasser in die Komponenten. Ist im Vakuum selbst bei 70—80° beständig. —  $NaC_{14}H_{13}O_5N_2S$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4), gelöst in Natronlauge, und Salicylaldehyd. Hellgelbe sechseckige Blättchen. Beständig beim Erhitzen auf 300°. Färbt sich in wäßr. Lösung mit konz. Salzsäure tiefgelb.

**4-[β-(α-Oxy-anisyl)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1), β-[α-Oxy-anisyl]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)**  $C_{14}H_{14}O_5N_2S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) in heißer wäßriger Lösung und Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) (*B.* M., S., *B.* 35, 2006). — Gelbe Nadelchen (aus Wasser). Beginnt bei ca. 120° zu sintern und schmilzt bei ca. 155—165° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. Durch Kochen mit Wasser erfolgt Spaltung in die Komponenten. —  $NaC_{14}H_{15}O_5N_2S$ . Weiße Blättchen mit 3 H<sub>2</sub>O, das im Vakuum über Schwefelsäure entweicht.

**4-[Nitromethylen-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1), Nitroformaldehyd-[4-sulfo-phenylhydrazon]** ([4-Sulfo-benzolazo]-nitromethan)  $C_7H_7O_5N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NO_2$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen Anilin-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 695), Kaliumnitrit und Kalium-isonitromethan in wäßr. Lösung vermischt und vorsichtig mit verd. Salpetersäure ansäuert (KAPPELER, *B.* 12, 2286). —  $KC_7H_6O_5N_3S + 3 H_2O$ . Orangefarbene Nadeln (aus warmem Wasser). Färbt Seide orangegefärbt.

**β-[α-Imino-äthyl]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (?) bzw. [α-Amino-äthyliden]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (?)**  $C_8H_{11}O_3N_3S(?) = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C : (NH) \cdot CH_3(?)$  bzw.  $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CH_3(?)$ , ω-[4-Sulfo-phenyl]-acetamidrazon (?)<sup>1)</sup>. *B.* Man übergießt das Kaliumsalz der 4-[(α-Nitro-äthyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 642) mit frisch bereitetem (farblosem) wäßrigem Schwefelammonium; nachdem die auftretende Rotfärbung in Hellgelb übergegangen ist, dampft man auf dem Wasserbade ein und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um (*K.*, *B.* 12, 2288). — Weiße Blättchen. Verkohlt bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser. Reagiert neutral. Unlöslich in Soda;

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung -amidrazon vgl. Bd. IX, S. 328 Anm.

löst sich leicht in Natronlauge mit Fuchsinfarbe. Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure nicht verändert. Geht beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in eine Verbindung  $C_8H_{13}O_3N_3S$  (farblose Krystalle, in Alkalien farblos löslich) über.

**4-[( $\alpha$ -Nitro-äthyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1)** (**[4-Sulfo-benzolazo]-nitroäthan**)  $C_8H_9O_3N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man Anilin-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 695) in Wasser verteilt, mit salpetriger Säure behandelt und dann in wäbr. Kali gelöstes Nitroäthan (Bd. I, S. 99) hinzugibt (K., *B.* 12, 2286). —  $KC_8H_8O_3N_3S$ . Goldgelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser unter Gelbfärbung, leicht löslich in Alkalien mit blutroter Farbe. Färbt Seide goldgelb.

**4-[( $\alpha$ -Nitro-isobutyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1)** ( **$\alpha$ -[4-Sulfo-benzolazo]- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -methyl-propan**)  $C_{10}H_{13}O_3N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und  $\alpha$ -Nitro-isobutan (Bd. I, S. 129), gelöst in Kalilauge (K., *B.* 12, 2288). —  $KC_{10}H_{12}O_3N_3S + H_2O$ . Orange-gelbe Nadeln. Löst sich in Alkalien mit blutroter Farbe. Färbt Seide goldgelb.

**4-[ $\beta$ -Benzoyl-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1)**,  **$\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)**  $C_{15}H_{12}O_4N_2S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben Phenylhydrazin bei der Behandlung des Natriumsalzes der Verbindung  $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) oder des Natriumsalzes der Verbindung  $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2152) mit Zinkstaub und Schwefelsäure (FICHTER, SCHLESS, *B.* 33, 748). — Blättchen (aus Wasser). In kaltem Wasser schwer löslich.

**4-Semicarbazino-benzol-sulfonsäure-(1)**, **1-[4-Sulfo-phenyl]-semicarbazid**  $C_7H_9O_4N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) und Kaliumcyanat in Wasser (ACREE, *Am.* 37, 363). — F: 243°. Leicht löslich in Wasser. — Das Kaliumsalz reduziert in wäbr. Lösung Silbernitrat und entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort.  $KC_7H_8O_4N_3S$ . Weiß.

**4-[4-Phenyl-thiosemicarbazino]-benzol-sulfonsäure-(1)**, **4-Phenyl-1-[4-sulfo-phenyl]-thiosemicarbazid**  $C_{15}H_{13}O_3N_3S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung des Natriumsalzes der Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) in wäbr. Alkohol mit Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) (PRÜLF, *A.* 239, 218). — Natriumsalz. Krystalle. —  $Ca(C_{13}H_{12}O_3N_3S_2)_2 + 2 H_2O$ . Krystalle.

**4-[( $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -oxy-äthyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1)** ( **$\beta$ -[4-Sulfo-benzolazo]- $\beta$ -nitro-äthylalkohol**)  $C_8H_9O_6N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Verreiben von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit der Natriumverbindung des  $\beta$ -Nitro-äthylalkohols (Bd. I, S. 339) und wenig Wasser (DEMUTH, V. MEYER, *A.* 256, 34). —  $NaC_8H_8O_6N_3S$ . Dunkelrote Krusten.

**4-[( $\alpha$ -Carboxy-äthyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1)**, **Brenztraubensäure-[4-sulfo-phenylhydrazon]**  $C_9H_{10}O_5N_2S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) und etwas Wasser (PRÜLF, *A.* 239, 217). — Langsam erstarrender Sirup. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $NaC_9H_9O_5N_2S + H_2O$ . Farblose Warzen.

**4-[(2,4-Dinitro- $\alpha$ -carbomethoxy-benzal)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1)**, **2,4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-methylester-[4-sulfo-phenylhydrazon]** ( **$\alpha$ -[4-Sulfo-benzolazo]-2,4-dinitro-phenylessigsäuremethylester**)  $C_{15}H_{12}O_9N_4S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und 2,4-Dinitro-phenylessigsäure-methylester (Bd. IX, S. 459) in alkoholisch-wässriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (HAUSSKNECHT, *B.* 22, 326; vgl. A. MEYER, *B.* 21, 1307). —  $NaC_{15}H_{11}O_9N_4S$ . Citronengelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.).

**Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-sulfo-phenylhydrazon]** (**[4-Sulfo-benzolazo]-cyanessigsäureäthylester**)  $C_{11}H_{11}O_5N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202), gelöst in Natronlauge, und Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585); man fällt sofort mit Salzsäure (MARQUARDT, *J. pr.* [2] 52, 175). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. —  $AgC_{11}H_{10}O_5N_3S$ . Niederschlag.

**Hydrazobenzol-disulfonsäure-(4,4')**  $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2 = HO_3S \cdot \text{Benzol} \cdot NH \cdot NH \cdot \text{Benzol} \cdot SO_3H$ . *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Azobenzol-disulfonsäure-(4,4') (Syst. No. 2152) oder von 4-Nitro-benzolsulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 71) in schwach alkalischer Lösung (ELBS, WOHLFAHRT, *Z. El. Ch.* 8, 790; *J. pr.* [2] 66, 555). Aus 4-Nitrobenzol-sulfonsäure-(1) mit alkal. Zinnlösung (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* 56,

412). — Sehr leicht löslich in Wasser (E., W.). — Das Kaliumsalz oxydiert sich, besonders an feuchter Luft, leicht zur Azoverbindung; es wird durch siedende konz. Salzsäure in ein Gemisch von Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und Azobenzol-disulfonsäure-(4,4') verwandelt (E., W.). —  $K_2C_{12}H_{10}O_6N_2S_2$ . Farblose Nadeln (E., W.).

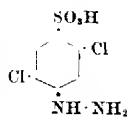
**1,4-Bis- $[\beta$ -(4-sulfo-phenyl)-hydrazino]-10-oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9,10), 1,4-Bis- $[\beta$ -(4-sulfo-phenyl)-hydrazino]-ms-oxy-anthron** bzw. **1,4-Bis- $[\beta$ -(4-sulfo-phenyl)-hydrazino]-ms-oxy-anthranol**  $C_{26}H_{22}O_8N_4S_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CH(OH) \diagup \end{smallmatrix} C_6H_2(NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)_2$  bzw.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} [C(OH)] \\ [C(OH)] \end{smallmatrix} C_6H_2(NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)_2$ . *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit 15 Tln. Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4), 10 Tln. Natriumacetat und 40 Tln. Glycerin auf 130–140° (Höchstler Farbwerke, D.R.P. 204411; *C.* 1909 I, 482). — Das Natriumsalz ist in konz. Schwefelsäure gelbgrün löslich. Gibt bei der Oxydation einen rotbraunen Farbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure braunrot löst.

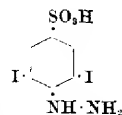
**4- $[\beta$ -Sulfo-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylhydrazin-4- $\beta$ -disulfonsäure**  $C_6H_5O_6N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von 2 g phenylhydrazin- $\alpha,\beta$ -disulfonsaurem Kalium (S. 416) mit 1 g 30%iger Kalilauge und 5 g Wasser auf 90° (BAMBERGER, MEYENBERG, *B.* 30, 377). Das Kaliumsalz entsteht ferner bei 10-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. benzoldiazosulfonsaurem Kalium (Syst. No. 2092), gelöst in wenig Wasser, mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumsulfid; man säuert die filtrierte Lösung mit Essigsäure an und versetzt bei 30–40° mit Alkohol bis zur Trübung (v. PECHMANN, *B.* 28, 864, 866). — Bei der Oxydation des Kaliumsalzes mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht das Kaliumsalz der Benzol-sulfonsäure-(1)-diazosulfonsäure-(4) (Syst. No. 2152) (v. P.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit starker Salzsäure entsteht Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (v. P.; *B.*, M.). —  $K_2C_6H_5O_6N_2S_2$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (v. P.).

**4- $[\alpha,\beta$ -Disulfo-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylhydrazin-4- $\alpha,\beta$ -trisulfonsäure**  $C_6H_5O_9N_2S_3 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_3H) \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) in überschüssige Kaliumsulfid-lösung (v. PECHMANN, *B.* 28, 868; vgl. STRECKER, *B.* 4, 785; RÖMER, *Z.* 1871, 482; E. FISCHER, *A.* 190, 76). Beim Eintragen von benzoldiazosulfonsaurem Kalium (Syst. No. 2092) in Kaliumsulfid-lösung (v. P., *B.* 28, 868). Beim Eintragen des Kaliumsalzes der Benzol-sulfonsäure-(1)-diazosulfonsäure-(4) (Syst. No. 2152) in Kaliumsulfid-lösung (v. P., *B.* 28, 868). —  $K_3C_6H_5O_9N_2S_3 + 3 H_2O$ . Nadeln und Prismen (aus verd. Alkohol). Ist an der Luft beständig; verwittert über Schwefelsäure. Verliert das Krystallwasser bei 110° (v. P.). Äußerst leicht löslich in Wasser (v. P.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Schwefelsäure und Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (v. P.).

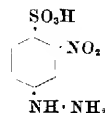
**2,5-Dichlor-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), 2,5-Dichlor-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_5O_3N_2Cl_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 2,5-Dichlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 707) mit einer Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure (NOELTING, KOPP, *B.* 38, 3514). — Nadelchen (aus schwach salzsäurehaltigem Wasser). —  $NaC_6H_5O_3N_2Cl_2S + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Schuppen. Verliert das Krystallwasser bei 155°.



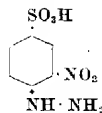
**3,5-Dijod-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), 2,6-Dijod-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_5O_3N_2I_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 3,5-Dijod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 708) und reduziert die Diazoverbindung mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (BOYLE, *Soc.* 95, 1705). — Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. Reduziert FEHLINGSCHE Lösung und ammoniakalische Silberlösung. — Färbt sich an der Luft rötlich. Gibt beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat in Kalilauge 3,5-Dijod-benzolsulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 66); bei der Oxydation mit Kaliumchromat und Kalilauge entsteht daneben 3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 64).



**2-Nitro-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Nitro-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_7O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-anilinsulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 708) in üblicher Weise (NIETZKI, HELBACH, *B.* 29, 2450). —  $C_6H_7O_5N_3S + HCl$ .



**3-Nitro-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Nitro-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_5O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 708) mit Natriumnitrit und Salzsäure und trägt die entstandene Diazoverbindung (Syst. No. 2202) in gut gekühlte, stark saure Zinnchlorürlösung ein (NIETZKI, LERCH, *B.* 21, 3222). —



Hellgelbe Nadeln. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge die Verb.  $HO_3S \cdot \text{C}_6H_3(N=N(OH))_2$  (Syst. No. 3947) (NIETZKI, BRAUNSCHWEIG, *B.* 27, 3384).

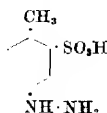
**3-Nitro-4-[4-methyl-benzaldehydazino]-benzol-sulfonsäure-(1), p-Toluylaldehyd-[2-nitro-4-sulfo-phenylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}O_5N_3S = HO_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Eindampfen einer alkoh. Lösung von p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) und 2-Nitro-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (s. o.) (HANZLIK, BIANCHI, *B.* 32, 1287). — F: 195°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther. Färbt Wolle orange.

**3-Nitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzaldehydazino]-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Nitro-p-toluylaldehyd-[2-nitro-4-sulfo-phenylhydrazon]**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{12}O_5N_3S = HO_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-p-toluylaldehyd (Bd. VII, S. 299) und 2-Nitro-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (s. o.) (H., B., *B.* 32, 1289). — Schuppen. F: 200—202°. Löslich in Wasser. Färbt Wolle orange.

## 2. Hydrazinoderivate der Monosulfonsäuren $C_7H_8O_3S$ .

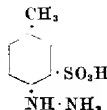
1. **Hydrazinoderivat der Toluol-sulfonsäure-(2)**  $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 83).

**4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(2)**  $C_7H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 100 g 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) allmählich in 500 ccm einer kalten Lösung von Natriumsulfit  $Na_2SO_3$  (dargestellt durch Sättigen von 2,7 Tln. krystallisierter Soda, gelöst in 5 Tln. Wasser, mit schwefliger Säure und Neutralisieren der sauer gewordenen Lösung durch Natronlauge) ein, erhitzt dann 1 Std. nahe zum Kochen, gibt noch 500 ccm derselben Lösung von Natriumsulfit hinzu und fällt schließlich mit konz. Salzsäure (BRACKETT, HAYES, *Am.* 9, 401). Beim Eintragen von 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(2) in salzsaure Zinnchlorürlösung (PASCHE, *B.* 21, 3416 Anm.). Man löst 103 g 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIII, S. 720) in Natronlauge, erhalten aus 25 g Natriumhydroxyd und 300 ccm Wasser, fügt 40 g Natriumnitrit hinzu und gibt die Lösung unter Kühlung zu einem Gemisch von 65 g 90%iger Schwefelsäure und 300 ccm Wasser; man mischt dann mit einer Lösung von 275 g Natriumsulfit in 550 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, gibt etwas Zinkpulver und Essigsäure hinzu und säuert schließlich mit konz. Salzsäure an (M. HOLLEMAN, *R.* 24, 206). — Schuppen oder Tafeln. Zersetzt sich bei 273—274° unter Schmelzung; schwer löslich in kaltem Wasser (BR., H.). — Überführung in Farbstoffe durch Kondensation mit Benzil: R. MEYER, D. R. P. 45272; *Frdd.* 2, 477, mit Phenanthrenchinon: Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 40745; *Frdd.* 1, 559, mit Retenchinon: Ges. f. Chem. Ind., D. R. P. 46746; *Frdd.* 2, 478, mit Isatin und mit Methylisatin: Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 40746; *Frdd.* 1, 560.

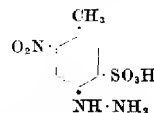


2. **Hydrazinoderivate der Toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 94).

**4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) in Zinnchlorürlösung (LIMPRICHT, *B.* 18, 2193). — Fleischfarbene Prismen (aus Wasser).

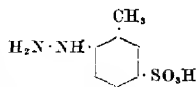


**6-Nitro-4-hydrazino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_8O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 6-Nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) in mäßig verdünnte kalte salzsaure Zinnchlorürlösung (FOH, A. 230, 312). — Gelbliche quadratische Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,3 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 622). — Entwickelt beim Erwärmen mit Eisenchlorid  $\frac{2}{3}$  des Stickstoffs im freien Zustande (F.). —  $Ba(C_7H_8O_5N_3S)_2 + 4 H_2O$ . Gelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (F.).



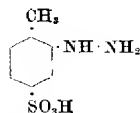
<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 297.

**6-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von o-Tolylhydrazin oder beim Eintragen des Natriumsalzes der N-o-Tolyl-hydrazin-N'-sulfonsäure (S. 504) in konz. Schwefelsäure (GALLINEK, v. RICHTER, *B.* 18, 3175). — Nadeln mit  $\frac{1}{3} H_2O$  (aus Wasser), wird bei  $110^\circ$  wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $NaC_7H_9O_3N_2S + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 4 H_2O$ . Verfilzte Nadeln. Löslich in 10 Tln. heißem Wasser. —  $Zn(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 3 H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $Pb(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 6 H_2O$ . Tafeln. Schwer löslich in Wasser. —  $3 Pb(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 2 Pb(OH)_2$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

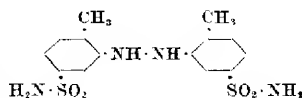


**3. Hydrazinoderivate der Toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 97).

**2-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 2-Diazo-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) in salzsaure Zinnchlorürlösung (LAMPRICT, *B.* 18, 2193). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, kaum löslich in Alkohol (L.). Überführung in Farbstoffe durch Kondensation mit Benzil: R. MEYER, D. R. P. 45272; *Frdl.* 2, 477, mit Phenanthrenchinon: Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 40745; *Frdl.* 1, 559, mit Retenchinon: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 46746; *Frdl.* 2, 478, mit Isatin und mit Methylisatin: Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 40746; *Frdl.* 1, 560. —  $KC_7H_9O_3N_2S + 2 H_2O$ . Hellrote zerfließliche Prismen (L.). —  $Ba(C_7H_9O_3N_2S)_2$ . Hellgelbes Krystallpulver (L.).



**2,2'-Dimethyl-hydrazobenzol-disulfonsäure-(5.5')**-diamid  $C_{14}H_{18}O_4N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (Bd. XI, S. 111) mit Zinkstaub und Ammoniak (HELLE, *A.* 270, 371). — Prismen (aus Alkohol oder Essigsäure). F:  $221-222^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, schwer in kochendem Wasser.



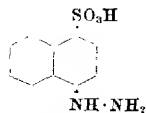
**2,2'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-hydrazobenzol-disulfonsäure-(5.5')-diamid**  $C_{18}H_{22}O_6N_4S_2 = [H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Beim Kochen von 2,2'-Dimethyl-hydrazobenzol-disulfonsäure-(5.5')-diamid mit Essigsäureanhydrid (HELLE, *A.* 270, 372). — Nadeln (aus Alkohol).

## b) Hydrazinoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$ .

### Hydrazinoderivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$ .

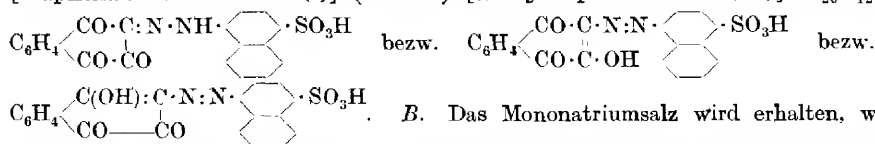
**1. Hydrazinoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1)**  $C_{10}H_8O_3S = HO_3S \cdot C_{10}H_7$  (Bd. XI, S. 155).

**4-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1)**  $C_{10}H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in Salzsäure mit Natriumnitrit und reduziert die erhaltene Diazoverbindung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (H. ERDMANN, *A.* 247, 333; BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 79, 388). — Nadeln. Etwas löslich in heißem Wasser (H. E.). Wird von salzsaurer Kupferchloridlösung in  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäure übergeführt (H. E.). Kondensation mit Phenanthrenchinon zu Farbstoffen: Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 40745; *Frdl.* 1, 559. —  $NaC_{10}H_9O_3N_2S + 4 H_2O$ . Blättchen (H. E.). Rhombisch (MUTHMANN, RAMSAY, *Z. Kr.* 30, 70). Verliert das Krystallwasser vollständig bei  $80^\circ$ ; beginnt bei  $100^\circ$  sich zu zersetzen. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser (H. E.).



**4-Benzalhydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Benzaldehyd-[4-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazon]**  $C_{17}H_{14}O_3N_2S = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 4-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Benzaldehyd und Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 79, 404). —  $NaC_{17}H_{13}O_3N_2S$  (bei  $100^\circ$ ). Existiert in einer weißen und einer gelben Form. Beim Umkrystallisieren aus Wasser sowie beim Aussalzen aus kalter wäßriger Lösung erhält man fast weiße Blättchen, die beim Aufbewahren oder in Berührung mit Äther, Chloroform oder Aceton gelb werden. Die gelbe Form wird beim Aussalzen aus heißer wäßriger Lösung sowie beim Versetzen der alkoh. Lösung mit Äther erhalten.

**1.3.4-Trioxo-2-[4-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)** bzw. [Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-<4 azo 3>-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)] bzw. [Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-<4 azo 3>-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)]  $C_{20}H_{12}O_6N_2S =$

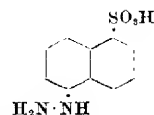


B. Das Mononatriumsalz wird erhalten, wenn man eine schwach essigsäure Lösung des Natriumsalzes des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit einer Lösung des Natriumsalzes der 4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) versetzt und die erhaltene Lösung mit Kochsalz sättigt (KEHRMANN, GOLDENBERG, B. 30, 2129). —  $\text{NaC}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ . Dunkelbraune Nadelchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

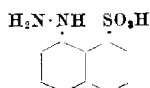
**1.5-Bis-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-carbohydrazid**  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}$ . B. Beim Einleiten von Phosgen in die wäßrige Lösung des Natriumsalzes der 4-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in Gegenwart von Soda (BUCHERER, SCHMIDT, J. pr. [2] 79, 408). — Die freie Säure ist in Wasser sehr leicht löslich. —  $\text{Na}_2\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2$ . Blättchen (aus Wasser durch Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

**4-[β oder α-Sulfo-β-phenyl-hydrazino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-N'-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N oder N'-sulfonsäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Bezüglich einer Verbindung, der BUCHERER, SONNENBURG, J. pr. [2] 81, 4, 23 diese Konstitution zuschreiben, vgl. auf S. 98 die Angaben über alle Reaktionen des Phenylhydrazins mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und Natriumdisulfid und auf S. 100 die Angaben über die Reaktion des Phenylhydrazins mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) und Natriumdisulfid.

**5-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1)**  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Man diazotiert 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 744) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit und reduziert die erhaltene Diazoverbindung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (H. ERDMANN, A. 247, 334). — Blättchen. — Bei der Einwirkung von salzsaurem Kupferchlorid entstehen Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) und α-Naphthalinsulfonsäure. —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.

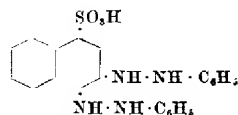


**8-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Man diazotiert die Lösung von 20 g reiner 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 752) in 500 ccm Wasser und 5 g reinem Kali unter Eiskühlung mit 100 ccm 13%iger Salzsäure und 70 ccm einer 10%igen Lösung von Natriumnitrit; nach einer Stunde gießt man die abgekühlte Lösung von 40 g Zinnchlorür in 120 ccm 13%iger Salzsäure hinzu, schüttelt (das in verstopfelm Gefäße befindliche Gemisch) öfters um und läßt über Nacht stehen (H. ERDMANN, A. 247, 334). — Blättchen (aus Wasser). — Wird von salzsaurem Kupferchloridlösung in α-Naphthalinsulfonsäure umgewandelt. Kondensiert sich mit Phenanthrenchinon zu Farbstoffen. —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Gelbe Tafeln. Äußerst schwer löslich in Wasser (charakteristisch). —  $\text{KC}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.



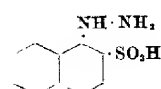
**3.4-Bis-phenylhydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1)**

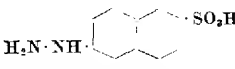
$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 846) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfidlösung auf dem Wasserbade (BUCHERER, SONNENBURG, J. pr. [2] 81, 35). —  $\text{NaC}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird von verd. Salzsäure nicht verändert, spaltet mit konz. Salzsäure Phenylhydrazin ab. Ist gegen kalte Alkalien beständig, liefert beim Erhitzen mit Alkalien einen Farbstoff.



**2. Hydrazinoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$  (Bd. XI, S. 171).

**1-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 1-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLEVE, B. 24, 3474). — Glimmerähnliche Blättchen.



**6 - Hydrazino - naphthalin - sulfonsäure - (2)**  $C_{10}H_7O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 760) mit Natriumnitrit und Salzsäure  $H_2N \cdot NH \cdot$    $SO_3H$  und reduziert die erhaltene Diazoverbindung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Kühlung (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 79, 396). — Prismen. —  $NaC_{10}H_5O_3N_2S + 1 H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**6-Benzalhydrazino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Benzaldehyd - (6-sulfo-naphthyl-(2)-hydrazon]**  $C_{17}H_{14}O_3N_2S = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von 6-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit Benzaldehyd und Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 79, 405). — Natriumsalz. Wird beim Fällen aus kalter wäßriger Lösung mit Kochsalz und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Wasser in fast farblosen Blättchen erhalten. Beim Fällen der heißen wäßrigen Lösung mit Kochsalz scheidet sich ein stärker gelb gefärbtes Produkt aus.

## 2. Hydrazinoderivate der Disulfonsäuren.

### a) Hydrazinoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6S_2$ .

#### 1. Hydrazinoderivate der Disulfonsäuren $C_6H_6O_6S_2$ .

1. **Hydrazinoderivat der Benzol-disulfonsäure-(1.3)**  $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 199).

**4-Hydrazino-benzol-disulfonsäure-(1.3), Phenylhydrazin-disulfonsäure-(2.4)**  $C_6H_5O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen des Bariumsalzes der 4-Diazo-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Syst. No. 2202) in salzsaurer Zinnchlorürlösung (LIMPRICHT, *B.* 21, 3413). — Blättchen. Zersetzt sich bei 120°. Leicht löslich in Wasser und in verd. Alkohol. —  $Ba(C_6H_4O_6N_2S_2)_2$ . Tafeln (aus Wasser). —  $BaC_6H_4O_6N_2S_2$ . Gelbliche Krystalle (aus Wasser durch Alkohol gefällt).

2. **Hydrazinoderivat der Benzol-disulfonsäure-(1.4)**  $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 202).

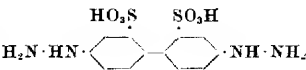
**2-Hydrazino-benzol-disulfonsäure-(1.4), Phenylhydrazin-disulfonsäure-(2.5)**  $C_6H_5O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, *B.* 39, 3347. — *B.* In geringer Menge aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(3) und Chlorsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 21, 3411). Beim Eintragen des Bariumsalzes der 2-Diazo-benzol-disulfonsäure-(1.4) (Syst. No. 2202) in salzsaurer Zinnchlorürlösung (L.). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt beim Kochen mit Kupfersulfatlösung Benzol-disulfonsäure-(1.4) (SCH.). —  $Ba(C_6H_4O_6N_2S_2)_2$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (L.). —  $BaC_6H_4O_6N_2S_2$ . Rötliche Warzen (L.).

2. **Hydrazinoderivat der Toluol-disulfonsäure-(3.5)**  $C_7H_8O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 207).

**4-Hydrazino-toluol-disulfonsäure-(3.5)**  $C_7H_{10}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen des Kaliumsalzes der 4-Diazo-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 2202) in mäßig verdünnte salzsaurer Zinnchlorürlösung (RICHTER, *A.* 230, 329; vgl. WYNNE, BRUCE, *Soc.* 73, 734). — Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). —  $Ba(C_7H_8O_6N_2S_2)_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Gelbliche Tafeln (R.).

### b) Hydrazinoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$ .

1. **Hydrazinoderivat der Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')**  $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 218).

**4.4' - Dihydrazino - diphenyl - disulfonsäure - (2.2')**  $C_{12}H_{14}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4.4'-Bis-diazo-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 2202)  $H_2N \cdot NH \cdot$    $SO_3H$

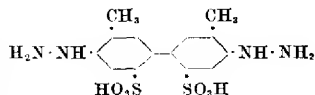


in salzsaure Zinnchlorürlösung (LIMPRICHT, *A.* **261**, 323). — Prismen mit 2 (?)  $\text{H}_2\text{O}$ . Sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  (?). Prismen. Verliert bei  $110^\circ$  2  $\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

## 2. Hydrazinoderivat der 3,3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6,6')

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (Bd. XI, S. 221).

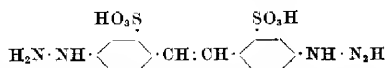
**4,4'-Dihydrazino-3,3'-dimethyl-diphenyl-disulfon-säure-(6,6')**  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4,4'-Bis-diazo-3,3'-dimethyl-diphenyl-disulfon-säure-(6,6') (Syst. No. 2202) in salzsaure Zinnchlorürlösung (HELLE, *A.* **270**, 367). — Gelbliches Krystallpulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. —  $\text{BaC}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2 + 5$  (?)  $\text{H}_2\text{O}$ .



## c) Hydrazinoderivat einer Disulfonsäure $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}\text{O}_6\text{S}_2$ .

**4,4'-Dihydrazino-stilben-disulfonsäure-(2,2')**

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4,4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2,2') (Bd. XIV, S. 798) mit Natriumnitrit und Salzsäure und reduziert die erhaltene Bisdiazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf. D.R.P. 46321; *Frdt.* **2**, 479). — Fast unlöslich in Wasser. — Vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen zu gelben, braunen oder roten Farbstoffen, die Wolle und ungebeizte Baumwolle direkt färben.



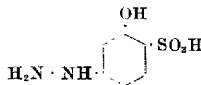
# L. Hydrazino-oxy-sulfonsäuren.

## Hydrazinoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

### a) Hydrazinoderivat einer Sulfonsäure einer Monooxy-Verbindung $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}$ .

**5-Hydrazino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2), 5-Hydrazino-phenol-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert die aus 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 810)

erhältliche Diazoverbindung mit Zinnchlorürlösung (ANDRÉ, Dissertation [Bonn 1909], S. 27). — Krystalle (aus Wasser). — Beim Verkochen mit Kupfersulfatlösung entsteht Phenol-sulfonsäure-(2).



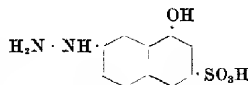
### b) Hydrazinoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}\text{O}$ .

**Hydrazinoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ .**

1. **Hydrazinoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ .

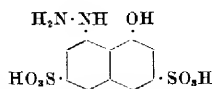
**7-Hydrazino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 7-Hydrazino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende

Formel. *B.* Man löst unter Erwärmen 120 g 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 828) in 400 ccm Wasser und 75 g Krystallsoda, versetzt die Lösung nach dem Abkühlen mit 300 ccm 20%iger Salzsäure und gießt während einer Stunde unter Kühlung die Lösung von 40 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser

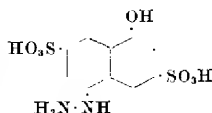


hinzu; die erhaltene Diazoverbindung wird dann allmählich unter Kühlung und Umrühren in die Lösung von 350 g krystallisiertem Zinnchlorür in 1 l 25%iger Salzsäure eingetragen; man erwärmt das Reaktionsgemisch langsam im Wasserbade (TÄUBER, WALDER, *B.* **29**, 2269). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (T., W.). — Liefert beim Erwärmen mit Kupfersulfatlösung auf dem Wasserbad Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 270) (T., W.). Läßt sich beim Behandeln mit Acetessigester, Oxalessigester oder Dioxyweinsäure in saurer Lösung in Pyrazolonderivate überführen, welche mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen gekuppelt werden können (BAYER & Co., D.R.P. 131 537, 138 902; *C.* **1902** I, 1381; **1903** I, 547).

**8-Hydrazino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 8-Hydrazino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_8O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 840) mit Natriumnitrit und einer Säure, trägt das Reaktionsgemisch in eine kalte Natriumdisulfidlösung ein, säuert nach mehrstündigem Stehen mit Essigsäure an und behandelt dann in der Kälte mit Zinkstaub; man filtriert und kocht das Filtrat mit Salzsäure auf; es scheidet sich das saure Natriumsalz ab (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 94632; *Frdl.* **4**, 619; *C.* **1898** I, 296). — Liefert mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 348) einen gelblichroten Farbstoff (Akt.-Ges. f. Anilin, D.R.P. 102070; *Frdl.* **5**, 501; *C.* **1899** I, 1230). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser unter geringer Zersetzung (G. f. ch. I.). — Neutrales Natriumsalz. Nadeln (G. f. ch. I.).

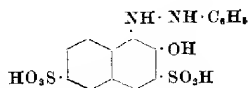


**5-Hydrazino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), 5-Hydrazino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7)**  $C_{10}H_8O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt diazotierte 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) zu auf 0° abgekühlter Natriumdisulfidlösung, säuert nach einigem Stehen mit Essigsäure an und fügt Zinkstaub hinzu; man zersetzt dann durch Kochen mit Salzsäure (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 94632; *Frdl.* **4**, 619; *C.* **1898** I, 296). Durch Behandeln von diazotierter 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 94632).



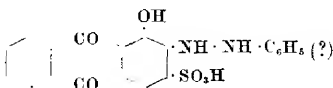
**2. Hydrazinoderivat einer Sulfonsäure des 2-Oxy-naphthalins**  $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$ .

**1-Phenylhydrazino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{16}H_{14}O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzolazo-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) mit Hydrazinsulfat und Natriumdisulfidlösung (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 39). —  $Na_2C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$ . Gelbe körnige Krystalle (aus verd. Alkohol). Wird an der Luft zum Azokörper zurückoxydiert.

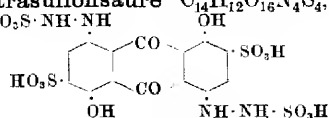


## M. Hydrazino-oxy-oxo-sulfonsäuren.

**2-Phenylhydrazino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (?)**  $C_{20}H_{14}O_6N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 355) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfidlösung (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 47). — Gelbstichig braune Krystalle (aus absol. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit bräunlich gelber Farbe, leicht in Alkohol. Schwer löslich in Salzsäure, leicht in Alkali mit rotvioletter Farbe. — Gibt mit warmer verdünnter Salzsäure 1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) zurück.



**4.8-Bis-[β-sulfo-hydrazino]-1.5-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), [4.8-Dioxy-anthrachinonylen-(1.5)-dihydrazin]-3.7.Nβ.Nβ'-tetrasulfonsäure**  $C_{14}H_{12}O_{16}N_4S_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst die durch Diazo-tieren von 4.8-Diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XIV, S. 874) in konz. Schwefelsäure mit Natriumnitrit und Fällern mit Wasser erhaltene Bisdiazoverbindung in Wasser, trägt die Lösung in Natriumdisulfidlösung ein und gibt zu der rötlichbraunen Lösung salzsaure Zinnchlorürlösung, bis die Farbe rein blau



geworden ist; auf Zusatz von Kaliumchloridlösung scheidet sich das Kaliumsalz der [4.8-Dioxy-anthrachinonylen-(1.5)-dihydrazin]-3.7.NP.Nβ'-tetrasulfonsäure aus (BAYER & Co., D. R. P. 163447; *C.* 1905 II, 1301). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in grünblau übergeht. Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Stickstoff, Natriumsulfit und Anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 358). — Kaliumsalz. Dunkelblaue Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Die Lösung in Wasser ist blau, sie wird auf Zusatz von Natronlauge grün und dann bei Zutritt der Luft mißfarbig und schließlich rot.

## N. Amino-hydrazine.

### 1. Hydrazinoderivate der Monoamine.

#### a) Hydrazinoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$ .

##### 1. Hydrazinoderivate des Aminobenzols $C_6H_7N = H_2N \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

###### Derivate des 2-Hydrazino-1-amino-benzols.

**2-[ $\alpha$ -Methyl-hydrazino]-1-amino-benzol, N-Methyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin**  $C_7H_{11}N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von N-Nitroso-N-methyl-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 697) mit alkoh. Schwefelammonium (HEMPEL, *J. pr.* [2] 41, 172). — Rötliches Öl. — Versetzt man die verdünnte salzsaure Lösung unter Kühlung mit der berechneten Menge

Natriumnitrit, so entsteht Methyl-benzotetrazindihydrid  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N(CH_3) \cdot NH \end{matrix}$  bezw.

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH-N \\ \diagdown N(CH_3) \cdot N \end{matrix}$  (Syst. No. 4021).

**2-[ $\alpha$ -Methyl-hydrazino]-1-acetamino-benzol, N-Methyl-N-[2-acetamino-phenyl]-hydrazin**  $C_9H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Aus N-Methyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin und Acetylchlorid in Äther (H., *J. pr.* [2] 41, 173). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F.: 129—131°. — Bei mehrtägigem Stehen mit Phosphorpentoxyd entsteht 5.6-Benzo-

1.2.4-triazin ( $\alpha$ -Phentriazin)  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N:CH \\ \diagdown N:N \end{matrix}$  (Syst. No. 3809).

**2-[ $\alpha$ -Äthyl-hydrazino]-1-amino-benzol, N-Äthyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin**  $C_8H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von N-Nitroso-N-äthyl-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 697) mit alkoh. Schwefelammonium (H., *J. pr.* [2] 41, 170). — Gelbrotes Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Verharzt rasch an der Luft. — Hydrochlorid. Tafeln. —  $C_8H_{13}N_3 + 2 HCl + PtCl_4$ .

**2-[ $\alpha$ -Äthyl-hydrazino]-1-acetamino-benzol, N-Äthyl-N-[2-acetamino-phenyl]-hydrazin**  $C_{10}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ . *B.* Aus N-Äthyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin und Acetylchlorid in Äther (H., *J. pr.* [2] 41, 172). — Nadeln (aus Äther). F.: 89—91°. Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol. Unbeständig. — Gibt mit Schwefelsäure N-Äthyl-N'-acetyl-o-phenyldiamin (Bd. XIII, S. 20).

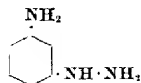
**2-Benzalhydrazino-1-amino-benzol, Benzaldehyd-[2-amino-phenylhydrazon]**  $C_{13}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Hinzufügen einer Lösung von hydro-schwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon] (S. 455), die mit alkoh. Ammoniak versetzt ist (FRANZEN, *B.* 40, 910). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 142° unter Gasentwicklung. 1 g löst sich in ca. 9 cm. siedendem 95%igem Alkohol; löslich in Benzol und Äther. — Reduziert in alkoh. Lösung gelbes Quecksilberoxyd und Platinchloridchlorwasserstoff. Gibt beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure auf 100° oder beim Kochen mit Eisessig 2-Phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487). —  $C_{13}H_{13}N_3 + HCl$ . Fast farblose Nadeln. Zersetzt sich zwischen 100° und 110°. Leicht löslich in sied. Alkohol mit gelbbrauner Farbe. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

**2-[ $\beta$ -Acetyl-hydrazino]-1-amino-benzol, N'-Acetyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin**  $C_8H_{11}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht mitunter in geringer Menge neben 3-Methyl-5.6-benzo-1.2.4-triazin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N:C \cdot CH_3 \\ N:N \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3809) bei der Reduktion von  $\beta$ -Acetyl-2-nitro-phenylhydrazin (S. 458) in stets essigsauer gehaltener alkoh. Lösung mit 3%igem Natriumamalgam (BISCHLER, *B.* 22, 2808). — Nadeln (aus Benzol). F: 162°.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-amino-phenylhydrazono]-buttersäure**  $C_{10}H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Eintragen einer konzentrierten warmen Lösung von 20 g Eisen-vitriol in eine warme Lösung von 3 g  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-phenylhydrazon]-buttersäure ([2-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure, S. 459) in viel Ammoniak; man fällt die filtrierte Lösung mit Essigsäure, löst den Niederschlag in verd. Salzsäure, fällt mit Natriumacetat und kristallisiert den Niederschlag aus 60%iger Essigsäure um (BAMBERGER, *B.* 17, 2420). — Orangerote Täfelchen. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 157°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Äther. Zersetzt sich sehr leicht.

### 3-Hydrazino-1-amino-benzol und seine Derivate.

**3-Hydrazino-1-amino-benzol, 3-Hydrazino-anilin, 3-Amino-phenyl-hydrazin**  $C_6H_9N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt [3-Amino-phenyl]-oxamsäure (Bd. XIII, S. 47) in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure mit Kaliumnitrit, versetzt die wäßr. Lösung der entstandenen Diazoverbindung mit salzsäurehaltigem Zinnchlorür und kocht die (nicht näher beschriebene) [3-Hydrazino-phenyl]-oxamsäure  $HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$  mit konz. Salzsäure (GRIESS, *B.* 18, 964). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Äther, sehr wenig in Wasser. — Hydrochlorid. Blättchen.



**3-[ $\beta$ -Acetyl-hydrazino]-1-acetamino-benzol, N'-Acetyl-N-[3-acetamino-phenyl]-hydrazin**  $C_{11}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man reduziert  $\beta$ -Acetyl-3-nitro-phenylhydrazin (S. 464) mit Natriumamalgam in saurer alkoholischer Lösung und kocht das Reaktionsprodukt mit Eisessig (BISCHLER, BRODSKY, *B.* 22, 2815). — Nadeln aus verd. Essigsäure. F: 150—151°.

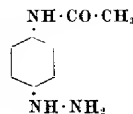
**3.3'-Diamino-hydrazobenzol, m.m'-Hydrazoanilin**  $C_{12}H_{14}N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* 5, 410; E., WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] 68, 561; WÜLFING, D. R. P. 100233; *C.* 1899 I, 720). — Pyramiden. F: 151° (Wü.). Fängt bei 135° an sich zu röten und schmilzt unscharf bei 152° (E., K.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther (Wü.; E., K.). Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure in mit Schwefeldioxyd gesättigtem Alkohol (E., K.) oder besser durch Behandlung der Lösung in heißem Eisessig mit rauchender Salzsäure (E., Wo.) in 2.4.2'.4'-Tetraamino-diphenyl (Bd. XIII, S. 338) umgelagert. Wird von konz. Schwefelsäure bei 100° zu 3.3'-Diamino-azobenzol (Syst. No. 2172) oxydiert (E., Wo.).



**3.3'-Bis-dimethylamino-hydrazobenzol**  $C_{16}H_{22}N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch elektrolytische Reduktion von N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 701) in heißer wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung (ROHDE, *Z. El. Ch.* 7, 328). Beim Eintragen von 150 g 3%igem Natriumamalgam in die heiße Lösung von 15 g 3.3'-Bis-dimethylamino-azobenzol (Syst. No. 2172) in 100 g Alkohol (NOELTING, FOURNEAUX, *B.* 30, 2939). — Nadeln (aus Äther). F: 99—100°; äußerst löslich in Benzol, kaum in Ligroin (N., F.). — Bei kurzem Erhitzen mit Salzsäure entstehen 2.2'-Bis-dimethylamino-benzidin (Bd. XIII, S. 339), 4.2'-Bis-dimethylamino-diphenylin(?) (Bd. XIII, S. 339) und N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 40).

### Derivate des 4-Hydrazino-1-amino-benzols.

**4-Hydrazino-1-acetamino-benzol, 4-Acetamino-phenylhydrazin**  $C_8H_{11}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von p-Acetaminobenzoldiazoniumchlorid, erhalten durch Diazotierung des salzsauren N-Acetyl-p-phenylendiamins (Bd. XIII, S. 94), mit Zinnchlorür und Salzsäure (RIEDEL, D. R. P. 80843; *Frdl.* 4, 1154). — Nadeln (aus Chloroform). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Äther, Petroläther und Benzol.



**4-Acetamino-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Acetamino-azobenzol (Syst. No. 2172) mit alkoh. Schwefelammonium (G. SCHULTZ, *B.* 17, 463). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 146° (Zers.); leicht löslich in

Alkohol und Äther (G. SCH.). — Beim Stehen der Lösungen an der Luft wird 4-Acetaminobenzol regeneriert (G. SCH.). Beim Stehen der alkoh. Lösung mit einem Gemisch aus Zinnchlorür und konz. Salzsäure entstehen 4-Amino-4'-acetamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 112), Anilin und andere Produkte (JACOBSON, KUNZ, A. 303, 362).

$\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-butan ([4-Acetaminobenzolazo]-benzoylacetone)  $C_{16}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Man diazotiert 10 g N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in Salzsäure, gibt die Diazoniumsalzlösung zu einer Lösung von 11 g Benzoylacetone (Bd. VII, S. 680) in 600 ccm Alkohol und fügt etwas mehr als die berechnete Menge Natriumacetat in konzentrierter wäßriger Lösung hinzu (BÜLOW, BUSSE, B. 39, 2460). — Goldgelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin, sehr wenig in siedendem Wasser und verd. Säuren. Wird aus der tiefroten Lösung in Natronlauge durch Kohlendioxyd unverändert gefällt. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Oxydationsmittel nicht verändert.

$\alpha,\gamma$ -Bis-phenylhydrazono- $\beta$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-butan  $C_{30}H_{29}ON_7 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C[C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]- $\alpha$ -phenyl-butan (s. o.) und Phenylhydrazin, neben 4-[4-Acetaminobenzolazo]-3-methyl-1.5-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3784) (BÜLOW, BUSSE, B. 39, 2461). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin, Wasser und verd. Ätzen.

4-Salicylaldehydazino-1-acetamino-benzol, Salicylaldehyd-[4-acetamino-phenylhydrazono]  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 4-Acetaminophenylhydrazin und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in Alkohol (RIEDEL, D. R. P. 81765; *Frdd.* 4, 1155). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 230°.

4-[ $\beta$ -Acetylhydrazino]-1-amino-benzol, N'-Acetyl-N-[4-amino-phenyl]-hydrazin  $C_8H_{11}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei einige Minuten langem Kochen von  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N$  (Syst. No. 4544),  

$$OC \cdot O \cdot C \cdot CH_3$$

gelöst in 150 ccm Wasser, mit einer Lösung von 12 g Barythydrat in 50 ccm Wasser bei Luftabschluß (FREUND, HAASE, B. 26, 1320). — Blättchen (aus Alkohol). — F: 146°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-[ $\beta$ -Acetylhydrazino]-1-acetamino-benzol, N'-Acetyl-N-[4-acetamino-phenyl]-hydrazin  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus N'-Acetyl-N-[4-amino-phenyl]-hydrazin und Essigsäureanhydrid (F., H., B. 26, 1320). — Nadeln (aus Eisessig). F: 221°.

4-Semicarbazino-1-amino-benzol, 1-[4-Amino-phenyl]-semicarbazid  $C_7H_{10}ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-semicarbazid (S. 480) oder von p-Chinon-oxim-semicarbazon (Bd. VII, S. 630) mit Zinn und Salzsäure (BORSCHÉ, RECLAIRE, B. 40, 3806). — Nadelchen. Oxydiert sich an der Luft schnell zu p-Amino-benzolazoformamid (p-Chinon-imid-semicarbazon, Bd. VII, S. 629). — Hydrochlorid. Blättchen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 195–196°.

4-[4-Phenyl-semicarbazino]-1-amino-benzol, 4-Phenyl-1-[4-amino-phenyl]-semicarbazid  $C_{13}H_{14}ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Chinon-oxim-phenylsemicarbazon (Bd. XII, S. 380) oder aus 4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-semicarbazid (S. 480) mit Zinn und Salzsäure (B., R., B. 40, 3812). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187° (Zers.). — Hydrochlorid. Nadelchen (aus heißem Wasser). Färbt sich oberhalb 190° allmählich violett und zersetzt sich.

4-Semicarbazino-1-benzalamino-benzol, 1-[4-Benzalamino-phenyl]-semicarbazid  $C_{14}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem 1-[4-Amino-phenyl]-semicarbazid und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat (B., R., B. 40, 3807). — Blättchen. F: 204° (Zers.).

[4-Semicarbazino-phenyl]-harnstoff, 1-[4-Ureido-phenyl]-semicarbazid  $C_8H_{11}O_2N_5 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem 1-[4-Amino-phenyl]-semicarbazid (s. o.), Kaliumcyanat und etwas Natriumacetat in Wasser (B., R., B. 40, 3807). — Blättchen. F: 201–202° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([4-Acetaminobenzolazo]-acetessigsäure-äthylester)  $C_{14}H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man diazotiert N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in verd.

Salzsäure mit Natriumnitrit, gibt die Diazoniumsalzlösung zu einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von Acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 632) und fügt Natriumacetat, gelöst in Wasser, hinzu (BÜLOW, *B.* 33, 191). — Strohgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff, sonst leicht löslich.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]-buttersäure-amid**  $C_{13}H_{14}O_3N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester (S. 652) und alkoholisch-wäßrigem Ammoniak (BÜ., *B.* 33, 192). — Kanariengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228—229° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Aceton. Wird aus der gelben Lösung in verd. Alkalien durch Kohlendioxyd gefällt.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]-buttersäure-methylamid**  $C_{13}H_{16}O_3N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester, gelöst in Alkohol, und überschüssigem 33%igem Methylamin (BÜ., *B.* 33, 193). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Sehr wenig löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leichter in Aceton.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester** ([4-Acetamino-benzolazo]-benzoylessigsäure-äthylester)  $C_{19}H_{19}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man diazotiert N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit, gibt die Diazoniumsalzlösung zu einer absolut-alkoholischen Lösung von Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) und fügt Natriumacetat, gelöst in Wasser, hinzu (BÜLOW, BUSSE, *B.* 39, 3863). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 95,5°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin, kaum in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb gefärbt. Wird aus der gelben Lösung in verd. Natronlauge durch Kohlendioxyd unverändert gefällt.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure-amid**  $C_{17}H_{16}O_3N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[4-acetamino-phenylhydrazono]- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester in Alkohol durch konz. Ammoniaklösung (BÜLOW, BUSSE, *B.* 39, 3863). — Hellgelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 252°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Wird aus der gelben Lösung in verd. Natronlauge durch Kohlendioxyd unverändert gefällt.

**4,4'-Diamino-hydrazobenzol (?)**, **p,p'-Hydrazoanilin (?)**<sup>1)</sup>  $C_{12}H_{14}N_4 = H_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH \cdot NH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH_2$  (?). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. LERMONTOW, *B.* 5, 232. — *B.* Beim Kochen von 4,4'-Dinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 4) oder von 4,4'-Dinitro-hydrazobenzol (S. 468) (LE.) mit alkoh. Schwefelammonium. — Gelbe Krystalle. F: 145°; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem, leicht löslich in Alkohol und Äther (LE.). — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr auf 100° zu p-Phenylendiamin reduziert (LE.). —  $C_{12}H_{14}N_4 + 2HCl$ . Rote Schuppen. Schwer löslich in Wasser (LE.). —  $C_{12}H_{14}N_4 + 2HNO_3$ . Rote Nadeln (LE.).

**4,4'-Bis- $[\beta$ -sulfo- $\beta$ -(4-amino-phenyl)-hydrazino]-3,3'-dimethyl-diphenyl**



$C_{26}H_{28}O_6N_8S_2$ , Formel I. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3,3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4,4') (Syst. No. 2104) und salzsaurem Anilin (SEYEWITZ, BIOT, *C. r.* 134, 1068; *Bl.* [3] 27, 748). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). — Durch Kochen mit Alkohol oder bei Belichtung entsteht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd (nicht näher beschriebenes) 3,3'-Dimethyl-diphenyl-4,4'-bis-[<azo 4>-anilin] (Formel II).

## 2. Hydrazinoderivate der Monoamine $C_7H_9N$ .

1. **Hydrazinoderivate des 2-Amino-1-methyl-benzols**  $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. XII, S. 772).

**3,3'-Diamino-4,4'-dimethyl-hydrazobenzol**  $C_{14}H_{18}N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3,3'-Diamino-4,4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) in alkoh.

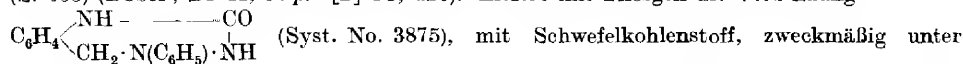


<sup>1)</sup> Vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von FRANZEN, v. FÜRST, *A.* 412, 37.

Lösung mit Natriumamalgam (GRAEFF, *A.* 229, 351). — Gelblichweiße Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in absol. Alkohol, leicht in Wasser. Wird von Zinn und Salzsäure in 2,4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) übergeführt. —  $C_{14}H_{18}N_4 + 2 HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol. —  $C_{14}H_{18}N_4 + 2 HBr$ . Gelbliche Nadeln. —  $C_{14}H_{18}N_4 + H_2SO_4$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. —  $C_{14}H_{18}N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**3,3'-Bis - dimethylamino - 4,4' - dimethyl - hydrazobenzol**  $C_{18}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH - ]_2$ . *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-2-dimethylamino-toluol (Bd. XII, S. 845) in alkalischer wäbrig-alkoholischer Lösung (ROHDE, *Z. El. Ch.* 7, 329). — Fast farblose Warzen (aus Benzol-Petroläther). *F.*: 127°.

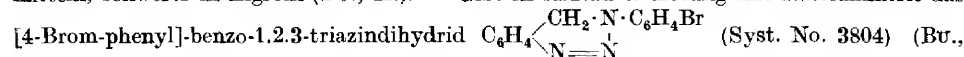
**N-Phenyl-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin,  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{15}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -[2-Nitro-benzyl]-phenylhydrazin (S. 544) bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung oder mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoh. Lösung (PAAL, BODEWIG, *B.* 25, 2901). Bei allmählichem Eintragen von 20 g Phenyl-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 1082), gelöst in 300 cem Alkohol und 70 g Eisessig, in ein Gemisch aus 60 g Zinkstaub und 200 cem Alkohol bei 15—18° (BUSCH, *B.* 27, 2900). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Äther), Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 102° (P., Bo.; Bu.). *Kp.*: 254° (P., Bo.). Sehr leicht löslich in Chloroform (Bu.), leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser (Bu.). — Mit Formaldehyd und alkoh. Kalilauge entsteht das Dimethylderivat des  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-phenylhydrazins (S. 655) (BUSCH, DIETZ, *J. pr.* [2] 53, 426). Liefert mit Phosgen die Verbindung



Zusatz von alkoh. Kali, die Verbindung  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} - \\ \text{CH}_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot \text{NH} \end{array} \text{CS}$  (Syst. No. 3875) (Bu.).

**N-[4-Chlor-phenyl]-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin,  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-4-chlor-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{14}N_3Cl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 1082) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei niedriger Temperatur (BUSCH, VOLKENING, *J. pr.* [2] 52, 387; vgl. Bu., *J. pr.* [2] 51, 125). — Säulen (aus Äther). *F.*: 95°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (Bu., V.). — Liefert mit Natriumnitrit in schwach salzsaurer wäbriger Lösung das [4-Chlor-phenyl]-benzo-1.2.3-triazindihydrid  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot N \cdot C_6H_4Cl \\ \text{N} = \text{N} \end{array}$  (Syst. No. 3804) (Bu., V.).

**N-[4-Brom-phenyl]-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin,  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-4-brom-phenylhydrazin**  $C_{13}H_{14}N_3Br = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 1083) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei niedriger Temperatur (BUSCH, HEINEN, *J. pr.* [2] 52, 395; vgl. Bu., *J. pr.* [2] 51, 125). — Tafelchen (aus Alkohol). *F.*: 119—120°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin (Bu., H.). — Gibt in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit das



— Oxalat  $C_{12}H_{14}N_3Br + C_2H_2O_4$ . Nadelchen (aus Alkohol-Äther). *F.*: 135° (Bu., H.).

**N-Phenyl-N-[2-benzylamino-benzyl]-hydrazin,  $\alpha$ -[2-Benzylamino-benzyl]-phenylhydrazin**  $C_{20}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$  oder **N-[2-Anilino-methyl-phenyl]-N-benzyl-hydrazin**  $C_{20}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  s. S. 656.

**N-p-Tolyl-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin,  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-p-tolylhydrazin**  $C_{14}H_{17}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Tolyl-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 1083) durch Reduktion mit Zink und Eisessig (BUSCH, *J. pr.* [2] 51, 272). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 66°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

**N-[2-Amino-benzyl]-N- $\beta$ -naphthyl-hydrazin**  $C_{17}H_{17}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus [2-Nitro-benzyl]- $\beta$ -naphthyl-nitrosamin (Bd. XII, S. 1308) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei höchstens 10° (BUSCH, BRAND, *J. pr.* [2] 52, 416). — Nadelchen (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 76°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther.

**N-[4-Äthoxy-phenyl]-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin**  $C_{15}H_{19}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [4-Äthoxy-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin (Bd. XIII, S. 510) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (BUSCH, HARTMANN, *B.* 27, 2903). —

Tafeln (aus Essigester). F: 98°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Oxalat  $C_{15}H_{15}ON_3 + 2C_2H_2O_4$ . Nadelchen (aus Alkohol).

**N'-Methylen-N-phenyl-N-[2-methylenamino-benzyl]-hydrazin**, Dimethylen-derivat des  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-phenylhydrazins  $C_{15}H_{15}N_3 = CH_2:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH_2$ . *B.* Bei gelindem Aufkochen von  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-phenylhydrazin, gelöst in wenig Alkohol, mit überschüssiger 40%iger Formaldehydlösung und wenig alkoh. Kali (BUSCH, DIERZ, *J. pr.* [2] 53, 427). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol.  $C_2H_5 \cdot OH$  in bei 84° schmelzenden Prismen oder Nadeln. Am leichtesten löslich in Benzol, weniger in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

**N'-Benzal-N-phenyl-N-[2-benzalamino-benzyl]-hydrazin**, Dibenzalderivat des  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-phenylhydrazins  $C_{27}H_{23}N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von Benzaldehyd mit  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-phenylhydrazin auf dem Wasserbad (BUSCH, *B.* 27, 2903). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 148—150°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

**N'-Benzal-N-[4-chlor-phenyl]-N-[2-benzalamino-benzyl]-hydrazin**, Dibenzalderivat des  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-4-chlor-phenylhydrazins  $C_{27}H_{23}N_3Cl = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei ca.  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-4-chlor-phenylhydrazin, gelöst in Alkohol, mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (BUSCH, VOLKENING, *J. pr.* [2] 52, 388). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 150°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

**N'-Benzal-N-[4-brom-phenyl]-N-[2-benzalamino-benzyl]-hydrazin**, Dibenzalderivat des  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-4-brom-phenylhydrazins  $C_{27}H_{23}N_3Br = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -[2-Amino-benzyl]-4-brom-phenylhydrazin und Benzaldehyd (BUSCH, HEINEN, *J. pr.* [2] 52, 395). — Farblose Prismen. F: 171°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**N'-Benzal-N-[4-äthoxy-phenyl]-N-[2-benzalamino-benzyl]-hydrazin**, Dibenzalderivat des N-[4-Äthoxy-phenyl]-N-[2-amino-benzyl]-hydrazins  $C_{29}H_{27}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin und Benzaldehyd (BUSCH, HARTMANN, *B.* 27, 2904). — Citronengelbe Prismen. F: 152°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

**N'-Salicylal-N-[2-salicylalamino-benzyl]-N- $\beta$ -naphthyl-hydrazin**, Disalicylalderivat des N-[2-Amino-benzyl]-N- $\beta$ -naphthyl-hydrazins  $C_{31}H_{25}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_{10}H_7) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus N-[2-Amino-benzyl]-N- $\beta$ -naphthyl-hydrazin und Salicylaldehyd (BUSCH, BRAND, *J. pr.* [2] 52, 416). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin.

**N'-Formyl-N-phenyl-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin**,  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -[2-amino-benzyl]-phenylhydrazin  $C_{14}H_{15}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Durch Reduktion von  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -[2-nitro-benzyl]-phenylhydrazin (S. 546) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure bei möglichst niedriger Temperatur (PAAL, BODEWIG, *B.* 25, 2901). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**N.N-Bis-[2-amino-benzyl]-hydrazin**  $C_{14}H_{18}N_4 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2$ . *B.* In geringer Menge durch Reduktion von Bis-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 1083) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung (ULMER, *B.* 35, 1567). — Nadeln. Schmilzt unscharf bei 64—65°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sehr zersetzlich. —  $C_{14}H_{18}N_4 + 4HCl$ . Blättchen. Schmilzt oberhalb 260°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol.

**3-Nitro-benzaldehyd-[bis-(2-amino-benzyl)-hydrazon]**  $C_{21}H_{21}O_2N_5 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N:N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch Zufügen einer alkoh. Lösung von 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) zu einer mit Natriumacetat versetzten wäßrigen Lösung von salzsaurem N.N-Bis-[2-amino-benzyl]-hydrazin (U., *B.* 35, 1569). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol-Gasolin). F: 175°. Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Alkohol.

**N'-Acetyl-N.N-bis-[2-amino-benzyl]-hydrazin**  $C_{16}H_{20}ON_4 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus N.N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (S. 545) mit viel überschüssigem Zinkstaub und Eisessig bei 30—35° (BUSCH, WEISS, *B.* 33, 2707). Aus N'-N'-Diacetyl-N.N-bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (S. 546) mit Zinkstaub und Eisessig (Br., W., *B.* 33, 2708). Aus Bis-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 1083) in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig bei 15—20° (Br., W., *B.* 33, 2709). — Blätter (aus Benzol). F: 153—154°.

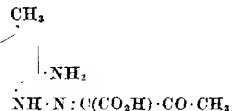


Leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Äther. — Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht ein Diazoniumsalz, das mit  $\beta$ -Naphthol einen roten Farbstoff liefert.

**N'-Acetyl-N.N-bis-[2-acetamino-benzyl]-hydrazin**  $C_{20}H_{21}O_3N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus N'-Acetyl-N.N-bis-[2-amino-benzyl]-hydrazin und Essigsäureanhydrid (Bü., W., *B.* 33, 2708). — Blättchen (aus Alkohol-Gasolin). *F.*: 239°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol, fast unlöslich in Gasolin.

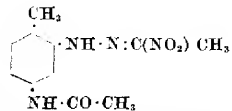
2. **Hydrazinoderivat des 3-Amino-1-methyl-benzols**  $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. XII, S. 853).

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-amino-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäure  $C_{11}H_{13}O_3N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäure (S. 531) mit Eisenvitriol und Ammoniak (BAMBERGER, *B.* 17, 2421). — Ziegelrote Nadeln. *F.*: 162°.

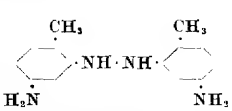


3. **Hydrazinoderivate des 4-Amino-1-methyl-benzols**  $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. XII, S. 880).

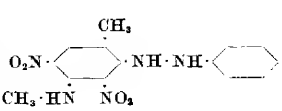
2-[( $\alpha$ -Nitro-äthyliden)-hydrazino]-4-acetamino-toluol, ([5-Acetamino-2-methyl-benzolazo]-nitroäthan)  $C_{11}H_{14}O_3N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 4-Acetamino-toluol-diazoniumbromid-(2) (Syst. No. 2203) in eine abgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Nitroäthan (Bd. I, S. 99) in 1 Mol.-Gew. verd. Natriumäthylat; man löst den Niederschlag in Alkali und fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (WALLACH, *A.* 235, 250). — Rote Nadeln (aus Äther + Alkohol). *F.*: 143°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkalien mit intensiv roter Farbe.



5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-hydrazobenzol  $C_{14}H_{18}N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) in schwachalkalisch-alkoholischer Lösung, neben anderen Produkten (ELBS, SCHWARZ, *Z. El. Ch.* 5, 114; *C.* 1898 II, 776). Aus 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2216) in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, neben 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) (BUCKNEY, *B.* 11, 1453). — *Darst.* Aus 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol oder 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol oder einem Gemisch beider durch elektrolytische Reduktion in 40—50%igem Alkohol unter Zusatz von Natriumacetat (E., SCH., *J. pr.* [2] 63, 567). — Tafeln. *F.*: 180°; unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem (B.). — Oxydiert sich beim Erhitzen für sich (E., SCH., *Z. El. Ch.* 5, 114) oder in Lösung (B.) sehr leicht zu 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol.

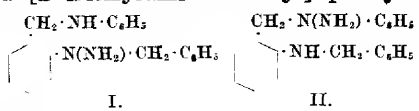


4.6-Dinitro-5-methylamino-2-methyl-hydrazobenzol  $C_{14}H_{15}O_4N_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Auf Zusatz von 3 g Phenylhydrazin zu der heißen alkoholischen Lösung von 1 g 2.3.5-Trinitro-4-methylamino-toluol (Bd. XII, S. 1012) (SOMMER, *J. pr.* [2] 67, 537). — Carminrote haarförmige Kryställchen (aus Aceton). *F.*: 155°.



4. **Hydrazinoderivate des 1'-Amino-1-methyl-benzols**  $C_7H_9N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. XII, S. 1013) oder des 2-Amino-1-methyl-benzols  $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. XII, S. 772).

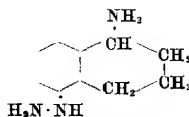
**N-[2-Anilinomethyl-phenyl]-N-benzyl-hydrazin**  $C_{20}H_{21}N_3$ , Formel I, oder **N-Phenyl-N-[2-benzylamino-benzyl]-hydrazin**,  $\alpha$ -[2-Benzylamino-benzyl]-phenyl-hydrazin  $C_{20}H_{21}N_3$ , Formel II. *B.* Man trägt allmählich bei 8—12° 3 Tle. 1'-Phenylnitrosamino-2-benzylnitrosamino-toluol (Bd. XIII, S. 173), gelöst in 15 Tln. Eisessig und wenig Alkohol, in 24 Tle. Zinkstaub, suspendiert in Alkohol, ein, und läßt  $\frac{1}{2}$  Std. stehen (BUSCH, RÖGGEN, *B.* 27, 3243). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). *F.*: 110°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.



**Benzalderivat**  $C_{27}H_{25}N_3 = C_{20}H_{19}N_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Benzaldehyd (Bü., R., *B.* 27, 3243). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 140—142°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in niedrig-siedendem Ligroin.

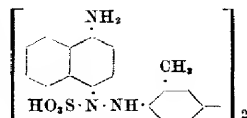
b) Hydrazinoderivat eines Monoamins  $C_nH_{2n-7}N$ .

5-Hydrazino-1-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 5-Hydrazino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthylamin-(1), [5-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hydrazin  $C_{10}H_{13}N_3$ , s. nebenstehende Formel. Man diazotiert 6 g salzsaures 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthylendiamin-(1.5) (Bd. XIII, S. 195) in rauchender Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit bei  $-5^\circ$  bis  $0^\circ$  und reduziert das so erhaltene Diazoniumchlorid mit 14 g Zinnchlorür und konz. Salzsäure (BAMBERGER, BAMMANN, B. 22, 962). — Flüssig. —  $C_{10}H_{13}N_3 + 2 HCl$ . Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $268^\circ$  (korr.) unter Bräunung.

c) Hydrazinoderivate der Monoamine  $C_nH_{2n-11}N$ .Hydrazinoderivate der Monoamine  $C_{10}H_9N$ .

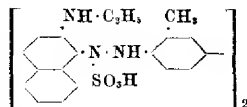
1. **Hydrazinoderivat des 1-Amino-naphthalins**  $C_{10}H_9N = C_{10}H_7 \cdot NH_2$  (Bd. XII, S. 1212).

4.4'-Bis-[ $\beta$ -sulfo- $\beta$ -[4-amino-naphthyl-(1)]-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl  $C_{24}H_{29}O_6N_6S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Natriumsalz der 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2104) und salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin (SEYEWETZ, BIOT, C. r. 134, 1068; Bl. [3] 27, 748). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Löslicher in Alkalien als in reinem Wasser. — Wird von warmem Alkali in  $\alpha$ -Naphthylamin und das Alkalisalz der 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4') gespalten. Durch mehrstündiges Kochen mit Alkohol entsteht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd — nicht näher beschriebenes — 3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-[ $\langle$ azo-1 $\rangle$ -naphthylamin-(1)]  $[H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$ .



2. **Hydrazinoderivate des 2-Amino-naphthalins**  $C_{10}H_9N = C_{10}H_7 \cdot NH_2$  (Bd. XII, S. 1265).

4.4'-Bis-[ $\beta$ -sulfo- $\beta$ -[2-äthylamino-naphthyl-(1)]-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl  $C_{28}H_{40}O_6N_6S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Natriumsalz der 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2104) und salzsaurem Äthyl- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1274) (SEYEWETZ, BLANC, C. r. 133, 39). — Orangegelbe Krystalle (aus 30%igem, nicht über  $80^\circ$  warmem Alkohol). Zersetzt sich bei  $160^\circ$ , ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — Geht bei Belichtung oder durch 6—7-stdg. Kochen mit Alkohol in 3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-[ $\langle$ azo-1 $\rangle$ -N-äthyl-naphthylamin-(2)]  $[C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$  (Syst. No. 2181) über. Verdünnte Säuren entwickeln in der Hitze, konz. Säuren bereits in der Kälte Schwefeldioxyd, ohne daß gleichzeitig Farbstoffbildung eintritt.



7-Hydrazino-2-amino-naphthalin, 7-Hydrazino-naphthylamin-(2), [7-Amino-naphthyl-(2)]-hydrazin  $C_{10}H_{11}N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6 g Naphthylendiamin-(2.7) (Bd. XIII, S. 208), 3 g Hydrazinsulfid und 18 ccm 45%igem Hydrazinhydrat bei  $140$ — $145^\circ$  in Wasserstoffatmosphäre (FRANZEN, DEIBEL, J. pr. [2] 78, 156). — F:  $184^\circ$ .



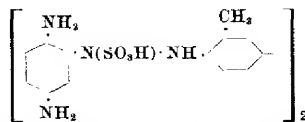
Dibenzalderivat  $C_{24}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2 g [7-Amino-naphthyl-(2)]-hydrazin in 50 ccm siedendem Alkohol und 2,5 g Benzaldehyd (F., D., J. pr. [2] 78, 156). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F:  $201,5^\circ$ .

Disalicylalderivat  $C_{24}H_{19}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 1,5 g [7-Amino-naphthyl-(2)]-hydrazin in 40 ccm siedendem Alkohol und 2,3 g Salicylaldehyd (F., D., J. pr. [2] 78, 156). — Krystalle (aus Xylol). Zersetzt sich bei  $169^\circ$ .

## 2. Hydrazinoderivate der Diamine.

### a) Hydrazinoderivat eines Diamins $C_n H_{2n-4} N_2$ .

**4,4'-Bis-[ $\beta$ -sulfo- $\beta$ -(2,5-diamino-phenyl)-hydrazino]-3,3'-dimethyl-diphenyl**  $C_{26}H_{30}O_6N_8S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3,3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4,4') (Syst. No. 2104) und salzsaurem p-Phenylendiamin (SEYEWETZ, BIOT, *C. r.* 134, 1068; *Bl.* [3] 27, 748). — Grünlichgelbes Pulver. — Geht durch Belichtung oder beim Kochen mit Alkohol unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in (nicht näher beschriebenes) 3,3'-Dimethyl-diphenyl-4,4'-bis-[<azo 2>-phenylendiamin-(1,4)]  $[(H_2N)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$  über.



### b) Hydrazinoderivate eines Diamins $C_n H_{2n-12} N_2$ .

$\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan,  $\beta$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-phenylhydrazin, **N-Anilino-leukauramin**  $C_{27}H_{28}N_4$  =  $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl (Bd. XIII, S. 698) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (MÖHLAU, HEINZE, *B.* 35, 365). Aus äquimolekularen Mengen 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylamin (Leukauramin, Bd. XIII, S. 307) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (M., H., *B.* 35, 365). — Prismen (aus Alkohol). F: 116°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. In Eisessig mit blauer Farbe löslich.

$\alpha$ -Semicarbazino-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan, **1-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-semicarbazid**  $C_{15}H_{25}ON_5$  =  $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl (Bd. XIII, S. 698) und Semicarbazid (FOSSE, *C. r.* 146, 1279; *A. ch.* [8] 18, 426, 556). — F: 185–187° (Zers.).

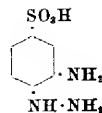
### c) Hydrazinoderivat eines Diamins $C_n H_{2n-20} N_2$ .

$\alpha$ -[ $\beta$ -Phenyl-hydrazino]-4,4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan<sup>1)</sup>  $C_{29}H_{32}N_4$  =  $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei kurzem Kochen einer alkoh. Lösung der Carbinolbase des Malachitgrüns (Bd. XIII, S. 743) mit Phenylhydrazin (WEIL, *B.* 28, 211). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt bei 167° unter Zersetzung (W.).

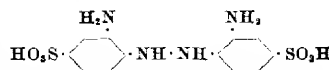
## 0. Hydrazino-amino-sulfonsäuren.

### 1. Derivate einer Monosulfonsäure.

**4-Hydrazino-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Amino-phenyl-hydrazin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_9O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (S. 644) mit saurer Zinnchlorürlösung und überschüssigem Zinn (NETZKI, LERCH, *B.* 21, 3223). — Liefert mit Dioxyweinsäure (Bd. III, S. 830) keinen Farbstoff. —  $C_6H_9O_3N_3S + HCl + H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

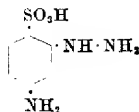


**2,2'-Diamino-hydrazobenzol-disulfonsäure-(4,4')**  $C_{12}H_{14}O_6N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 2,2'-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4,4') (Syst. No. 2152) mit Zinkstaub und Salmiaklösung (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* 330, 8, 22). —  $Na_2C_{12}H_{12}O_6N_4S_2 + 2H_2O$ . Farbloses Pulver. Färbt sich an der Luft schnell dunkel. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Fast unlöslich in konz. Salzsäure.



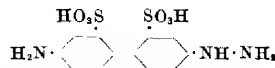
<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von WIELAND, TOPPER, SERFRIED, *B.* 55, 1820.

**2-Hydrazino-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Amino-phenylhydrazin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_5O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-phenylhydrazin-sulfonsäure-(2) (S. 638) durch Schwefelammonium oder Zinnchlorür (LIMPRICHT, *B.* 18, 2194). —  $C_6H_5O_3N_3S + HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_5O_3N_3S + H_2SO_4$ . Unlöslich in Alkohol.

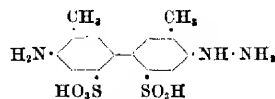


## 2. Derivate der Disulfonsäuren.

**4'-Hydrazino-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')**  $C_{12}H_{13}O_6N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 794) einseitig, indem man 10 g der Säure in 250 ccm Wasser unter Zutropfen von Natronlauge löst, eine konz. Lösung von 2 g Natriumnitrit hinzufügt und die Lösung bei 0° sehr langsam mit Schwefelsäure vermischt, die durch Verdünnen von 8 g konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 50 ccm erhalten wird; die entstandene Diazoverbindung trägt man in kleinen Anteilen in nicht zu verdünnte saure Zinnchlorürlösung ein (LIMPRICHT, *A.* 261, 312, 319). —  $BaC_{12}H_{11}O_6N_3S_2 + 4 H_2O$ .

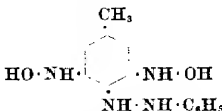


**4'-Hydrazino-4-amino-3,3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6')**  $C_{14}H_{15}O_6N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 3,3'-Dimethyl-benzidin-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XIV, S. 796) einseitig und reduziert die entstandene Diazoverbindung (Syst. No. 2203) mit saurer Zinnchlorürlösung (HELLE, *A.* 270, 370). — Schwachgelbliches Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. —  $BaC_{14}H_{15}O_6N_3S_2 + 6 H_2O$ . Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 110°.

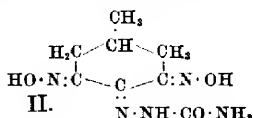
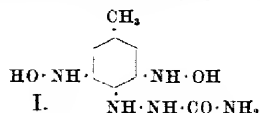


## P. Hydroxylamino-hydrazine.

**4-Phenylhydrazino-3.5-bis-hydroxylamino-toluol**  $C_{13}H_{15}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu das 3.5-Dioxim-4-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexantrions-(3.4.5), S. 180.

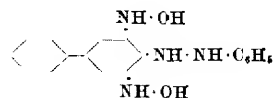


**4-Semicarbazino-3.5-bis-hydroxylamino-toluol, 1-[2.6-Bis-hydroxylamino-4-methyl-phenyl]-semicarbazid** bzw. **3.5-Dioxim-4-semicarbazon des 1-Methyl-cyclohexantrions-(3.4.5)**  $C_8H_{13}O_3N_5$ , Formel I bzw. II. *B.* Aus 3.5-Bis-hydroxylamino-



4-oxy-1-methyl-benzol bzw. 1-Methyl-cyclohexanon-(4)-dioxim-(3.5) (S. 37) und salzsaurem Semicarbazid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbade (BORSCHÉ, *C.* 1909 II, 1550). — Farblose Nadelchen (aus Wasser). Zersetzt sich unscharf um 200°.

**4-Phenylhydrazino-3.5-bis-hydroxylamino-diphenyl**  $C_{18}H_{18}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu das 3.5-Dioxim-4-phenylhydrazon des 1-Phenyl-cyclohexantrions-(3.4.5), S. 181.



# Register für den fünfzehnten Band.

*Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.*

## A.

- |  |   |  |
|--|---|--|
| <p>Acenaphthenchinon-bisphenylhydrazon 173.<br/>         — phenylhydrazon 172.<br/>         Acenaphthenonphenylhydrazon 148.<br/>         Acet- s. auch Aceto-, Acetyl- und Äthylon-.<br/>         Acetaldehyd-benzoylphenylhydrazon 251.<br/>         — bromphenylhydrazon 435.<br/>         — cyanphenylhydrazon 280.<br/>         — dinitrophenylhydrazon 490.<br/>         — diphenylhydrazon 128.<br/>         — disulfonsäure, Phenylhydrazon der 154.<br/>         — guanylphenylhydrazon 280.<br/>         — jodphenylhydrazon 454.<br/>         — methylphenylhydrazon 128.<br/>         — naphthylhydrazon 569.<br/>         — nitrophenylhydrazon 454, 461, 468.<br/>         — phenylhydrazon 127.<br/>         — pikrylhydrazon 495.<br/>         — trinitrophenylhydrazon 495.<br/>         Acetamino-acetylhydrazinobenzol 651, 652.<br/>         — äthylhydrazinobenzol 650.<br/>         — benzaldehydacetylphenylhydrazon 401.<br/>         — benzaldehydphenylhydrazon 401.<br/>         — benzoessäurephenylacetylhydrazid 407.<br/>         Acetaminobenzolazo-acetessigsäureäthylester 652.<br/>         — benzoylacetone 652.<br/>         — benzoylessigsäureäthylester 653.<br/>         Acetamino-benzoylcarbinolphenylhydrazon 405.<br/>         — chinonnitrophenylhydrazon 467.<br/>         — hydrazinobenzol 651.<br/>         — hydrazobenzol 651.</p> | <p>Acetamino-methylbenzolazobenzol 656.<br/>         — methylhydrazinobenzol 650.<br/>         — naphthochinonphenylhydrazon 404.<br/>         — nitroäthylidenhydrazinobenzol 656.<br/>         Acetaminophenyl-acetylhydrazon 651, 652.<br/>         — hydrazin 651.<br/>         — hydrazonoacetone 342.<br/>         — hydrazonoacetophenon 351.<br/>         — hydroxylamin 64.<br/>         Acetaminosalicylaldehydazobenzol 652.<br/>         Acetessigsäureäthylester-aminophenylhydrazon 345.<br/>         — aminothioformylphenylhydrazon 345.<br/>         — dinitrophenylhydrazon 492.<br/>         — diphenylhydrazon 345.<br/>         — fluorenylhydrazon 580.<br/>         — guanylphenylhydrazon 345.<br/>         — methylphenylhydrazon 344.<br/>         — nitrophenylhydrazon 466.<br/>         — phenylhydrazon 344.<br/>         — phenylsemicarbazone 345.<br/>         — phenylthiosemicarbazone 345.<br/>         — pikrylhydrazon 496.<br/>         — tolylhydrazon 524.<br/>         — trimethylphenylhydrazon 557.<br/>         — trinitrophenylhydrazon 496.<br/>         Acetessigsäure-amid, Phenylhydrazon des 344.<br/>         — anilid, Phenylhydrazon des 344.<br/>         Acetessigsäurementhylhydrazon 481.<br/>         — phenylhydrazon 344.<br/>         Acetessigsäurenitrilphenylbenzylhydrazon 543.</p> | <p>Acetessigsäure-nitrilphenylhydrazon 344.<br/>         — phenylhydrazid, Phenylhydrazon des 345.<br/>         Acethydroxamsäure-bromphenylhydrazon 443.<br/>         — chlorphenylhydrazon 427.<br/>         — dichlorphenylhydrazon 430.<br/>         — phenylhydrazon 243.<br/>         — tolylhydrazon 516.<br/>         — trichlorphenylhydrazon 432.<br/>         Acethydroximsäure-bromphenylhydrazid 443.<br/>         — chlorphenylhydrazid 427.<br/>         — dichlorphenylhydrazid 430.<br/>         — phenylhydrazid 243.<br/>         — tolylhydrazid 516.<br/>         — trichlorphenylhydrazid 432.<br/>         Acetiminophenylhydrazinacetone 342.<br/>         — acetophenone 351.<br/>         Aceto- s. auch Acet-, Acetyl- und Äthylon-.<br/>         Acetoinphenylhydrazon 187.<br/>         Acetol-bromphenylhydrazon 439.<br/>         — nitrophenylhydrazon 475.<br/>         — phenylhydrazon 185.<br/>         Aceton-benzoylphenylhydrazon 251, 620.<br/>         — bromphenylhydrazon 435.<br/>         — carbäthoxyphenylhydrazon 628.<br/>         — carboxyphenylhydrazon 628.<br/>         — chlorphenylhydrazon 426.<br/>         — dibrenztraubensäurebisphenylhydrazid 379.<br/>         — dinitrophenylhydrazon 490.<br/>         — diphenylthiosemicarbazone 281.<br/>         — dipropionsäurephenylhydrazon 378.<br/>         — fluorenylhydrazon 579.<br/>         — jodphenylhydrazon 454.</p> |
|--|---|--|

- Aceton-methylphenylhydr-  
azon 129.  
— naphthylhydrazon 563,  
569.  
— nitrophenylhydrazon 454,  
461, 469.  
Acetonphenylbenzoyl-semi-  
carbazon 281.  
— thiosemicarbazon 281.  
Acetonphenylhydrazon 129.  
— semicarbazon 280.  
— thiosemicarbazon 281.  
— tolylthiosemicarbazon  
519.  
Aceton-pikrylhydrazon 495.  
— sulfophenylhydrazon 640.  
— tolylhydrazon 506, 513.  
— trinitrophenylhydrazon  
495.  
— xenylhydrazon 576.  
Acetonylacetonbis-methyl-  
phenylhydrazon 161.  
— nitrophenylhydrazon 472.  
— phenylhydrazon 161.  
Acetonylbenzoylessigsäure-  
äthylesterbisphenylhydr-  
azon 369.  
Acetonyleyanessigsäure-äthyl-  
esterphenylhydrazon  
376.  
— methylesterphenylhydr-  
azon 376.  
Acetonyliden-äthylphenyl-  
hydrazin 157.  
— hydrazinoanisol 593.  
— methoxyphenylhydrazin  
593.  
— methylphenylhydrazin  
156.  
— naphthylhydrazin 563.  
— nitromethylphenylhydr-  
azin 530.  
— nitrophenylhydrazin 455.  
— phenylhydrazin 155.  
— phenylhydrazinoessigsäure  
318.  
— tolylhydrazin 513.  
Acetonylmalonsäure-äthyl-  
esternitrilphenylhydrazon  
376.  
— methylesternitrilphenyl-  
hydrazon 376.  
Acetophenon-benzoylphenyl-  
hydrazon 252, 620.  
— bromnitrophenylhydrazon  
488.  
— bromphenylhydrazon 437.  
— cyanphenylhydrazon 283.  
— diphenylhydrazon 140.  
— diphenylhydrazon 576.  
— guanylphenylhydrazon  
283.  
— methylphenylhydrazon  
140.  
— naphthylhydrazon 570.  
Acetophenon-nitrophenyl-  
hydrazon 455, 462, 471.  
— phenylhydrazon 139.  
— phenylsemicarbazon 283.  
— sulfonsäurephenylhydr-  
azon 396.  
— xenylhydrazon 576.  
Acetovanillonphenylhydrazon  
207.  
Acetoxylaceton-bromphenyl-  
hydrazon 439.  
— nitrophenylhydrazon 475.  
— phenylhydrazon 186.  
Acetoxylbenzaldehyd-acetyl-  
phenylhydrazon 237, 239.  
— bromphenylhydrazon 432,  
439.  
— chlorphenylhydrazon 423.  
— methoxyphenylhydrazon  
593.  
— nitrophenylhydrazon 457,  
463, 475.  
— phenylbenzylhydrazon  
536.  
— phenylhydrazon 188.  
— tolylhydrazon 498.  
Acetoxylbutylbenzaldehyd-  
acetylphenylhydrazon  
240.  
— chinonphenylhydrazon-  
acetylphenylhydrazon  
240.  
— dimethylhydrazobenzol  
609, 611, 612.  
— hydrazobenzol 597.  
Acetoxymethyl-acetophenon-  
phenylhydrazon 196.  
— acetylbenzoylhydrazo-  
benzol 610.  
— benzaldehydacetylphenyl-  
hydrazon 240.  
— benzophenonphenylhydr-  
azon 200.  
— dibenzoylhydrazobenzol  
611.  
— hydrazobenzol 598, 603.  
— hydrazobenzolcarbonsäure-  
äthylester 631.  
— phenyl-naphthylhydrazin  
609.  
Acetoxyl-naphthylhydrazino-  
methylbenzol 609.  
— phenanthrenchinonphenyl-  
hydrazon 209.  
Acetoxyltricarbaldehydsäuretris-  
phenyl-acetylhydrazid  
333.  
— hydrazid 333.  
Acetoxyltrimethylhydrazo-  
benzol 598, 612.  
Acetyl- s. auch Acet-, Aceto-  
und Äthylon-.  
Acetylacetaminophenyl-  
hydrazin 651, 652.  
Acetyl-acetonmethylphenyl-  
hydrazon 160.  
— acrylsäurephenylhydrazon  
348.  
— äthoxyphenylhydrazin  
599.  
— äthylphenylhydrazin 244.  
Acetyl-amino- s. Acetamino-.  
Acetyl-amino-benzoylphenyl-  
hydrazin 407.  
— phenylhydrazin 651, 652.  
Acetylanthranilsäurephenyl-  
acetylhydrazid 407.  
Acetylbenzoyl-bisphenyl-  
hydrazon 169.  
— naphthylhydrazin 564.  
— nitrophenylhydrazin 465.  
— phenylhydrazin 254.  
— phenylsazon 169.  
Acetylbenzoylpyrogallol-ace-  
tatphenylhydrazon 220.  
— bisphenylhydrazon 221.  
Acetylbenzyl-cyanidphenyl-  
hydrazon 354.  
— hydroxylamin 22.  
— phenylhydrazin 539.  
Acetylbernsteinsäurediäthyl-  
esterphenylhydrazon 376.  
Acetyl-bis-acetaminobenzyl-  
hydrazin 656.  
— aminobenzylhydrazin 655.  
— bromphenylhydrazin 443.  
— dibromoxybenzylphenyl-  
hydrazin 605.  
— nitrobenzylhydroxylamin  
27.  
Acetyl-brom-benzoylphenyl-  
hydrazon 169.  
— methylphenylhydrazin  
505, 529.  
— nitrophenylhydrazin 488.  
— phenylbromnitrosophenyl-  
hydroxylamin 12.  
— phenylhydrazin 443.  
Acetylbutyl-bisphenyl-  
hydrazon 160.  
— phenylsazon 160.  
Acetylcaproyl-bisphenyl-  
hydrazon 162.  
— phenylsazon 162.  
Acetylchlor-acetylphenyl-  
hydrazin 246.  
— anilinopentadienal,  
Phenylhydrazon des 399.  
— phenylhydrazin 427.  
Acetylcitronensäuretris-  
phenyl-acetylhydrazid  
333.  
— hydrazid 333.  
Acetylcuminoylphenyl-  
hydrazin 263.  
Acetylcyanid-phenylhydrazon  
340.  
— tolylhydrazon 502, 524.

- Acetyl-dibenzhydrylhydrazin 578.  
 — dibenzylhydroxylamin 22.  
 Acetyldibrom-benzoyloxy-benzylphenylhydrazin 605.  
 — oxybenzylnitrophenylhydrazin 605.  
 — oxybenzylphenylhydrazin 605.  
 — phenylhydrazin 450.  
 — propionyloxybenzylphenylhydrazin 605.  
 Acetyldimethyl-nitrophenylhydrazin 478.  
 — phenylhydrazin 244, 553.  
 Acetyldinitro-benzoylbisphenylhydrazon 169.  
 — benzoylphenylosazon 169.  
 — phenylhydrazin 492.  
 Acetyl-diphenylhydrazin 244.  
 — diphenylhydrazin 577.  
 — ditolyhydrazin 499, 516.  
 — glutarsäuredimethylesterphenylhydrazon 377.  
 — hippurylphenylhydrazin 407.  
 Acetylhydrazino-acetaminobenzol 651, 652.  
 — aminobenzol 651, 652.  
 — anisol 594, 599.  
 — benzophenon 620.  
 — phenetol 599.  
 Acetyl-hydrazobenzol 244.  
 — hydrindon, Phenylhydrazon des 172.  
 Acetyliso-amylphenylhydrazin 244.  
 — butylphenylhydrazin 244.  
 — butyrylbisphenylhydrazon 161.  
 — butyrylphenylosazon 161.  
 — caproylbisphenylhydrazon 163.  
 — caproylphenylosazon 163.  
 — nitrosoacetessigsäureäthylesterphenylhydrazon 361.  
 — propylphenylhydrazin 244.  
 — valerylphenylhydrazon 162.  
 — valerylphenylosazon 162.  
 Acetylmethoxyphenylhydrazin 594, 599.  
 Acetylmethyl-nitrolsäurephenylhydrazon 341.  
 — phenylhydrazin 244.  
 Acetylnaphthylhydrazin 564, 571.  
 Acetylnitro-benzoylphenylhydrazin 254.  
 — methylphenylhydrazin 530.  
 — phenyldibromoxybenzylhydrazin 605.  
 Acetylnitrophenylhydrazin 458, 464, 478.  
 Acetyl-nitrosophenylglycylphenylhydrazin 406.  
 — oximinomethylphenylhydrazonopropionsäurenitril 358.  
 Acetyloximinophenylhydrazonobuttersäureäthylester 361.  
 — pentan 160.  
 — phenylpropan 168.  
 Acetyloxy- s. Acetoxy-.  
 Acetylphenacetonnitrilphenylhydrazon 354.  
 Acetylphenyl-aminocamphorformenamin 619.  
 — benzylhydrazin 539.  
 — bisdibromoxybenzylhydrazin 605.  
 Acetylphenyldibrom-benzoyloxybenzylhydrazin 605.  
 — oxybenzylhydrazin 605.  
 — propionyloxybenzylhydrazin 605.  
 Acetylphenyl-diphenylhydrazin 577.  
 — glycylphenylhydrazin 406.  
 — hydrazin 236, 241.  
 — hydrazincarbonsäureäthylester 284, 305.  
 Acetylphenylhydrazindithiocarbonsäure-benzylester 305.  
 — methylester 305.  
 Acetylphenylhydrazino-essigsäure-acetylphenylhydrazid 413.  
 — anilid 318.  
 — dimethylaminoanilid 319.  
 Acetylphenyl-hydroxylamin 8.  
 — nitrosophenylhydroxylamin 12.  
 — tolyhydrazin 516.  
 — xenylhydrazin 577.  
 Acetylpikrylhydrazin 496.  
 Acetylpropionyl-bisoxycarboxyphenylhydrazon 637.  
 — bisphenylhydrazon 160.  
 — phenylosazon 160.  
 Acetylsalicylaldehydacetyl-bromphenylhydrazon 443.  
 — methoxyphenylhydrazon 593.  
 — nitrophenylhydrazon 464, 478.  
 — phenylhydrazon 237.  
 Acetylsalicylaldehyd-bromphenylacetylhydrazon 443.  
 — bromphenylhydrazon 432, 439.  
 — chlorphenylhydrazon 423.  
 Acetylsalicylaldehydmethoxyphenyl-acetylhydrazon 593.  
 — hydrazon 593.  
 Acetylsalicylaldehydnitrophenyl-acetylhydrazon 464, 478.  
 — hydrazon 457, 463, 475.  
 Acetylsalicylaldehyd-phenylbenzylhydrazon 536.  
 — phenylhydrazon 188.  
 — tolyhydrazon 498.  
 Acetyl-salicylsäurephenylhydrazon 391.  
 — tolyhydrazin 499, 516.  
 Acetyltri-bromphenylhydrazin 451.  
 — carballylsäuretriäthylesterphenylhydrazon 387.  
 — methylphenylhydrazin 556.  
 Acetyltrinitro-äthoxyphenylhydrazin 596.  
 — phenylhydrazin 496.  
 Acetyltri-phenyl-carbinesterphenylhydrazon 582.  
 — carbinhydroxylamin 33.  
 — hydrazin 244.  
 Acetyl-tritoly-carbinhydroxylamin 33.  
 — xenylhydrazin 577.  
 Adipindialdehydbisnitrophenylhydrazon 472.  
 Äpfelsäurebisphenylhydrazid 329.  
 Äthantetracarbonsäure-tetrakisphenylhydrazid 276.  
 Äthoxalylbernsteinsäuredinitril-bromphenylhydrazon 448.  
 — phenylhydrazon 387.  
 Äthoxalyl-diphenylhydrazin 269.  
 — naphthylhydrazin 565, 572.  
 — phenylhydrazin 264.  
 — tolyhydrazin 517.  
 Äthoxyacetaminoacetophenonphenylhydrazon 405.  
 Äthoxyaceton-nitrophenylhydrazon 475.  
 — phenylhydrazon 186.  
 Äthoxyacetoxymethylhydrazobenzol 609.  
 Äthoxyamino- s. Äthoxylamino-.  
 Äthoxybenzolazo-acetessigsäure 600.  
 — cyanessigsäureäthylester 601.  
 — nitropropylen 599.  
 — oxalcrotonsäureäthylester 601.

- Äthoxy-desoxybenzoincarbon-  
säurephenylhydrazon 391.  
 — dimethylhydrazobenzol  
603, 604, 607, 609.  
 — hydrazinomethylbenzol  
603.  
 — hydrazobenzol 592, 596,  
597.  
 — hydroxylaminobenzol 35,  
36.  
 Äthoxylaminohydrozimsäure  
55.  
 Äthoxymethyl-hydrazobenzol  
598, 607.  
 — phenylglykosazon 603.  
 — phenylhydrazin 603.  
 Äthoxy-naphthochinonimid-  
phenylhydrazon 208.  
 — nitroäthylidenphenyl-  
hydrazin 599.  
 — oxalessigsäurediäthylester-  
phenylhydrazon 394.  
 Äthoxyphenyl-acetylhydrazin  
599.  
 — aminobenzylhydrazin 654;  
Dibenzalderivat 655.  
 — aminophenylguanylthio-  
harnstoff 278.  
 — anilino-guanylthioharn-  
stoff 292.  
 — anisylharnstoff 37.  
 — benzalaminobenzylbenzal-  
hydrazin 655.  
 — benzalphenylhydrazino-  
acetylharnstoff 318.  
 — benzylharnstoff 24.  
 — diacetylhydrazin 599.  
 Äthoxyphenylglyoxal-bis-  
phenylhydrazon 207.  
 — phenylosazon 207.  
 Äthoxyphenyl-hydrazin 597.  
 — hydrazinsulfonsäure 602.  
 — hydrazonobernsteinsäure-  
diäthylester 394.  
 — hydroxylamin 35, 36.  
 Äthoxyphenylphenyl-benzal-  
hydrazinoacetylharnstoff  
318.  
 — hydrazinoacetylharnstoff  
317.  
 — hydrazonoacetylharnstoff  
337.  
 Äthoxy-phenylsemicarbazid  
600.  
 — propiophenonphenylhydr-  
azon 196.  
 Äthyl-acetaminophenylhydr-  
azin 650.  
 — acetessigsäureäthylester-  
phenylhydrazon 347.  
 — acetonäthylidenphenylhydr-  
azin 157.  
 — acetylmalonsäurediäthyl-  
esterphenylhydrazon 378.
- Äthyl-acetylphenylhydrazin  
244.  
 — acrylsäurephenylhydrazid  
249.  
 Äthylamino-benzaldehydphe-  
nylhydrazon 400.  
 — benzalphenylhydrazin 258.  
 Äthylaminoformylphenyl-  
hydrazinoessigsäure 319.  
 — hydrazinoessigsäureäthyl-  
ester 320.  
 — hydroxylamin 9.  
 Äthylamino-methylbenz-  
aldehydphenylhydrazon  
402.  
 — phenylhydrazin 650.  
 Äthylaminothioformylphenyl-  
hydrazino-essigsäure 319.  
 — essigsäureäthylester 320.  
 Äthylaminotoluyaldehyd-  
phenylhydrazon 402.  
 Äthylanilino-biguanid 303.  
 — formylanisylhydroxylamin  
37.  
 — formylbenzylhydroxyl-  
amin 24.  
 — guanidin 303.  
 — guanylguanidin 303.  
 Äthyl-anisylanilinoformyl-  
hydroxylamin 37.  
 — benzalacetophenylhydr-  
azon 147.  
 — benzaldehydphenylbenzyl-  
hydrazon 535.  
 — benzalphenylhydrazin 139,  
547.  
 Äthylbenzoyl-isobernstein-  
säurephenylhydrazon 380.  
 — phenylhydrazin 258.  
 Äthylbenzyl-anilinoformyl-  
hydroxylamin 24.  
 — nitrobenzalsemicarbazid  
541.  
 — semicarbazid 540.  
 Äthylbromphenylthiosemi-  
carbazid 445.  
 Äthylcarbaminyll- s. Äthyl-  
aminoformyl-  
 Äthyl-chlorphenylthiosemi-  
carbazid 429.  
 — diphenylthiosemicarbazid  
303.  
 Äthylacetessigsäureäthyl-  
esterphenylhydrazon 348.  
 Äthylenbis-acetylphenylhydr-  
azin 411.  
 — äthylidenphenylhydrazin  
411.  
 — benzalphenylhydrazin 411.  
 — carbäthoxyphenylhydr-  
azin 411.  
 — carbomethoxyphenylhydr-  
azin 411.  
 — diphenylsemicarbazid 412.
- Äthylenbis-diphenylthiosemi-  
carbazid 412.  
 — dithiokohlensäuremethyl-  
ester, Bisphenylhydrazon  
des 310.  
 — methylphenylmethyl-  
phenylhydrazin 411.  
 Äthylenbisphenyl-carbazin-  
säureäthylester 411.  
 — carbazinsäuremethyl-  
ester 411.  
 — hydrazin 410, 412.  
 — semicarbazid 411.  
 — succinhydrazidsäure 411.  
 Äthylen-bisthionylphenyl-  
hydrazin 415.  
 — cyanidoxalester, Phenyl-  
hydrazon 387; Brom-  
phenylhydrazon 448.  
 Äthylenglykolbis-formylphe-  
nylätherbisphenylhydr-  
azon 192.  
 — methylformylphenyläther,  
Bisphenylhydrazon des  
195.  
 Äthylformylphenylhydrazin  
234.  
 Äthylglyoxal-bisphenylhydr-  
azon 157.  
 — phenylosazon 157.  
 Äthylhydracrylsäurephenyl-  
hydrazid 325.  
 Äthylhydrazino-acetamino-  
benzol 650.  
 — aminobenzol 650.  
 — hydrozimsäure 633.  
 — phenylpropionsäure 633.  
 Äthylhydroxylamino-benzoe-  
säure 53.  
 — phenylpropionsäure 55.  
 — tolylpropionsäure 56.  
 Äthyliden-aminophenylguani-  
din 280.  
 — bisäthylidenphenylhydr-  
azin 128.  
 — bromphenylhydrazin 435.  
 — dicyanphenylhydrazin 270.  
 — dinitrophenylhydrazin 490.  
 — diphenylhydrazin 128.  
 — jodphenylhydrazin 454.  
 — methylphenylhydrazin 128.  
 — naphthylhydrazin 569.  
 — nitrophenylhydrazin 454,  
461, 468.  
 — oxamidsäurenitrilphenyl-  
hydrazon 270.  
 — phenylhydrazin 127.  
 — trinitrophenylhydrazin  
495.  
 Äthyl-iminobenzylphenyl-  
hydrazin 258.  
 — isonitrosoäthylketonphe-  
nylhydrazon 160.  
 Äthylisopropylketonmethyl-  
phenylhydrazon 131.



- Äthyl-isopropylketonphenylhydrazon 131.  
 — malonsäurebisphephenylhydrazid 273.  
 — menthylhydrazin 66.  
 — mercaptobenzaldehydphenylhydrazon 194.  
 — methoxyphenylsemicarbazid 594.  
 — naphthylhydrazin 568.  
 — naphthylthiosemicarbazid 566, 573.  
 — nitrophenylthiosemicarbazid 458.  
 Äthylon- s. auch Acet-, Aceto- und Acetyl-.
- Äthyloncylo-hexancarbonsäureäthylester, Nitrophenylhydrazon des 481.  
 — propancarbonsäureäthylester, Phenylhydrazon des 348.
- Äthyl-oxy-butylketonphenylhydrazon 187.  
 — naphthylketonphenylhydrazon 198.
- Äthylpentadecylketonphenylhydrazon 131.
- Äthylphenyl-acetylhydrazin 244.  
 — acetylsemicarbazid 285.  
 — benzamidrazon 258.  
 — benzoylhydrazin 258.  
 — benzoyliso-semicarbazid 289.  
 — dibenzoyliso-thiosemicarbazid 307.  
 — formylhydrazin 234.  
 — fructosazon 227.  
 — glykosazon 227.  
 — hydrazin 119, 120, 547.  
 — hydrazinhydroxyäthylat 120.  
 — nitrobenzalsemicarbazid 282.  
 — semicarbazid 276, 288.
- Äthylphenylsemicarbazid-carbonsäureäthylester 311.  
 — dithiocarbonsäuremethyl-ester 315.  
 — essigsäure 319.  
 — essigsäureäthylester 320.
- Äthylphenylthiosemicarbazid 278.
- Äthylphenylthiosemicarbazid-essigsäure 319.  
 — essigsäureäthylester 320.
- Äthyl-pikrylhydrazin 493.  
 — styrylketonphenylhydrazon 146.  
 — thiobenzaldehydphenylhydrazon 194.  
 — tolylthiosemicarbazid 501.
- Äthyltrinitrophenylhydrazin 493.  
 Agathin 191.  
 Agnotobenzaldehyd 44.  
 Aldehydo- s. Formyl-.
- Allo-chrysoketoncarbonsäurephenylhydrazon 357.  
 — schleimsäurebisphephenylhydrazid 334.
- Allyl-aminothioformylphenylhydroxylamin 9.  
 — benzalphenylhydrazin 139.  
 — benzaltolylhydrazin 513.  
 — benzoylphenylhydrazin 258.
- Allylbenzyl-benzalthiosemicarbazid 541.  
 — thiosemicarbazid 541.
- Allyl-brommethylphenylthiosemicarbazid 529.  
 — cinnamaltolylhydrazin 513.  
 — diphenylthiosemicarbazid 303.  
 — naphthylthiosemicarbazid 573.  
 — nitromethylphenylthiosemicarbazid 531.
- Allylphenyl-benzoylhydrazin 258.  
 — hydrazin 122.  
 — thiosemicarbazid 295.
- Allylthioureidobenzaldehydphenylhydrazon 401.
- Allyltolyl-hydrazin 511.  
 — thiosemicarbazid 501, 520.
- Amino-acetophenonphenylhydrazon 402.  
 — acetylhydrazinobenzol 651, 652.  
 — äthylhydrazinobenzol 650.
- Aminoäthyliden-chlorphenylhydrazin 427.  
 — phenylhydrazin 243.  
 — phenylhydrazinsulfonsäure 641.
- Aminobenzalacetophenon, Oxaminooxim aus 65.
- Aminobenzaldehyd-nitrophenylhydrazon 485.  
 — phenylhydrazon 399, 400.
- Aminobenzal-hydrazinobenzol 650.  
 — phenylhydrazin 256.
- Aminobenzoessäure-phenylacetylhydrazid 407.  
 — phenylhydrazid 407, 408.
- Amino-benzolazocrotonsäureäthylester 361.  
 — benzophenonphenylhydrazon 403.
- Aminobenzoyl-carbinolphenylhydrazon 405.  
 — phenylhydrazin 407, 408.
- Aminobenzyl-bromphenylhydrazin 654; Dibenzalderivat 655.  
 — chlorphenylhydrazin 654; Dibenzalderivat 655.  
 — formylphenylhydrazin 655.  
 — naphthylhydrazin 654; Disalicylalderivat 655.  
 — phenylhydrazin 654; Dimethylenderivat und Dibenzalderivat 655.  
 — tolylhydrazin 654.
- Aminochinonimid-naphthylhydrazon 575.  
 — nitrophenylhydrazon 467.  
 — phenylhydrazon 404.
- Aminochinon-nitrophenylhydrazon 486.  
 — sulfonsäureimidphenylhydrazon 410.
- Aminochlorphenylhydrazon-essigsäureäthylester 428.
- Amino-desoxybenzoïnphenylhydrazon 403.  
 — dimethylbenzaldehyd-nitrophenylhydrazon 486.
- Aminodimethylchinonimidphenylhydrazon 404.  
 — tolylhydrazon 527.
- Amino-diphenylaminsulfonsäure 12.  
 — fluorenophenylhydrazon 404.
- Aminoformyl-benzoessäure, Phenylhydrazon einer 409.  
 — hydrazinocampheroxim 618.
- Aminoformylmercaptoessigsäure-methylphenylhydrazid 322.  
 — phenylhydrazid 322.
- Aminoformylphenylhydrazino-essigsäure 319.  
 — essigsäureäthylester 319.  
 — propionsäureäthylester 323.
- Amino-formylphenylhydroxylamin 9.  
 — hydrazine 650.
- Aminohydrazino-benzol 651.  
 — benzolsulfonsäure 658, 659.  
 — dimethyldiphenyldisulfonsäure 659.  
 — diphenyldisulfonsäure 659.  
 — naphthalin 657.  
 — naphthalintetrahydrid 657.
- Amino-hydroxylamine 64.  
 — isobutyrylphenylhydrazonacetoneitril 269.
- Aminomethyl-benzaldehydphenylhydrazon 402.  
 — benzoessäurephenylhydrazid 408.

- Aminomethyl-benzophenon-phenylhydrazon 404.  
 -- benzoylphenylhydrazin 408.  
 Aminomethylchinonimid-bromphenylhydrazon 449.  
 -- phenylhydrazon 404.  
 -- tolylhydrazon 510, 527.  
 Aminomethyl-hydrazino-benzol 650.  
 -- zimaldehydphenylhydrazon 403.  
 Amino-napthochinonimid-naphthylhydrazon 568.  
 -- naphthylhydrazin 657.  
 -- oxalessigsäurephenylhydrazon 409.  
 -- phenoxyacetophenon-phenylhydrazon 194.  
 Aminophenyl-acetylhydrazin 651, 652.  
 -- äthoxyphenylguanylthioharnstoff 278.  
 -- äthylidenphenylhydrazin 262.  
 -- guanidin 277.  
 -- hydrazin 651.  
 -- hydrazinsulfonsäure 658, 659.  
 Aminophenylhydrazono-acetamidoxim 267.  
 -- aceton 341.  
 -- acetonitril 266.  
 -- acetonphenylhydrazon 342.  
 -- acetophenon 351.  
 -- essigsäure 265.  
 -- essigsäurephenylhydrazid 268.  
 -- thioacetamid 269.  
 Aminophenyl-napthochinonimid-naphthylhydrazon 568.  
 -- nitrophenylhydrazon 486.  
 -- phenylhydrazon 404.  
 Aminophenyl-semicarbazid 652.  
 -- semicarbazinobenzol 652.  
 -- tolylguanylthioharnstoff 278.  
 Amino-semicarbazinobenzol 652.  
 -- tetrahydronaphthylhydrazin 657.  
 Aminothioformylphenylhydrazino-essigsäure 319.  
 -- essigsäureäthylester 320.  
 Amino-tolylaldehydphenylhydrazon 402.  
 -- tolylguanidin 518.  
 Aminotolylhydrazonoessigsäure-äthylester 517.  
 -- amid 518.  
 Aminovanillinphenylhydrazon 405.  
 Anylphenylhydrazin 121.  
 Anhydroacetonbenzil-carbonsäure, Phenylhydrazinderivat der 392.  
 -- phenylhydrazon 201.  
 Anhydroacetylglutarsäure-äthylphenylhydrazid 378.  
 -- bisphenylacetylhydrazid 378.  
 -- bisphenylhydrazid 377.  
 -- imidphenylhydrazid 377.  
 Anhydrohydrochelidonsäure-bis-äthylphenylhydrazid 377.  
 -- phenylacetylhydrazid 377.  
 -- phenylbenzoylhydrazid 377.  
 -- phenylhydrazid 377.  
 Anhydrohydroxylamino-benzylalkohol, polymerer 38.  
 Anilino-äthoxyphenylguanylthioharnstoff 292.  
 -- benzalphenylhydrazin 256.  
 -- benzoylpropionsäurephenylhydrazon 409.  
 -- benzylacetessigsäureäthylesterphenylhydrazon 409.  
 Anilindiphenyl-acetylguanidin 305.  
 -- benzoylguanidin 307.  
 -- benzylguanidin 291.  
 -- guanidin 290.  
 Anilinditolyl-acetylguanidin 306.  
 -- guanidin 291.  
 Anilinoessigsäure-phenylacetylhydrazid 406.  
 -- phenylhydrazid 406.  
 Anilinoformylamino-s. Phenylureido.  
 Anilinoformylanisylhydroxylamin 37.  
 Anilinoformylbenzoyl-anisylhydroxylamin 37.  
 -- benzylhydroxylamin 24, 25.  
 -- phenylhydroxylamin 10.  
 Anilinoformyl-benzylhydroxylamin 24.  
 -- dibenzylhydroxylamin 24.  
 -- glycinphenylhydrazid 406.  
 -- glycylglycinphenylhydrazid 406.  
 -- iminobenzylphenylhydrazin 256.  
 -- isatinsäurephenylhydrazon 408.  
 -- naphthylhydroxylamin 32.  
 -- nitrobenzylhydroxylamin 27.  
 Anilinoformyloxydimethylhydrazobenzol 609.  
 Anilinoformyloxy-hydrazobenzol 598.  
 -- methylhydrazobenzol 608.  
 Anilinoformylphenyl-hydrazinoessigsäure 319.  
 -- hydrazinoessigsäureäthylester 320.  
 -- hydroxylamin 9.  
 Anilino-formyltrimethylphenylhydroxylamin 31.  
 -- guanidin 290.  
 -- leukauramin 658.  
 -- methylidiphenylguanidin 291.  
 -- methylenphenylhydrazin 233.  
 Anilinomethyl-guanidin 302.  
 -- phenylbenzylhydrazin 656.  
 Anilino-napthochinonphenylimidphenylhydrazon 404.  
 -- pentadienal, Phenylhydrazon des 163.  
 -- phenyltolylguanidin 291.  
 Anilinothioformyl-benzylhydroxylamin 24.  
 -- naphthylhydroxylamin 32.  
 Anilinothioformylphenylhydrazino-essigsäure 319.  
 -- essigsäureäthylester 320.  
 -- propionsäureäthylester 323.  
 Anilinothioformylphenylhydroxylamin 9.  
 Anisalbromphenylhydrazin 439.  
 Anisaldehyd-bromphenylhydrazon 439.  
 -- methylphenylhydrazon 194.  
 -- naphthylhydrazon 563, 570.  
 -- nitrosophenylhydrazon 417.  
 -- phenylbenzylhydrazon 536.  
 -- phenylhydrazon 192.  
 -- toluenbenzylhydrazon 554.  
 -- tolylhydrazon 499, 507, 515.  
 Anisal-dicyanphenylhydrazin 271.  
 -- methylphenylhydrazin 194.  
 -- naphthylhydrazin 563, 570.  
 -- oxamidsäurenitrilphenylhydrazon 271.  
 -- phenylbenzylhydrazin 536.  
 -- phenylhydrazin 192.  
 -- toluenbenzylhydrazin 554.  
 -- tolylhydrazin 499, 507, 515.

- Anisil-osazon 213.  
 — phenylosazone 213.  
 Anisolithio-sulfonacetessigsäurephenylhydrazid, Phenylhydrazon des 390.  
 — sulfonsäurecarboxyacetonylester, Phenylhydrazonphenylhydrazid des 390.  
 Anisoyl-ameisensäurephenylhydrazon 391.  
 — aminoacetaldehydphenylhydrazon 398.  
 — benzylphenylhydrazin 542.  
 — bromphenylhydrazin 446.  
 — methylphenylhydrazin 326.  
 — phenylhydrazin 326.  
 — tolylhydrazin 523.  
 — vinylbenzaldehyd, Phenylhydrazon des 209.  
 Anissäure-bromphenylhydrazid 446.  
 — methylphenylhydrazid 326.  
 Anissäurenitroso-bromphenylhydrazid 450.  
 — phenylhydrazid 419.  
 — tolylhydrazid 528.  
 Anissäurephenyl-benzylhydrazid 542.  
 — hydrazid 326.  
 Anissäuretolylhydrazid 523.  
 Anisylaminoacetaldehydphenylhydrazon 397.  
 Anisylanilinoformyl-benzoylhydroxylamin 37.  
 — hydroxylamin 37.  
 Anisyl-dibenzoylhydroxylamin 37.  
 — hydroxylamin 37.  
 Anthracensulfonsäurephenylhydrazid 414.  
 Anthrachinonimid-anthrilydrazon 580.  
 — nitrophenylhydrazon 473.  
 — phenylhydrazon 175, 176.  
 Anthrachinon-nitrophenylhydrazon 473.  
 — phenylhydrazon 175.  
 Anthrachinonylendihydrazin-disulfonsäure 621.  
 — sulfonsäure 621.  
 Anthranilsäure-phenylacetylhydrazid 407.  
 — phenylhydrazid 407.  
 Anthranoyl- s. (2-)Amino-benzoyl.  
 Anthrolaldehydphenylhydrazon 201.  
 Apionsäurephenylhydrazid 330.  
 Apiosephenylbenzylhydrazon 538.  
 Apocyninphenylhydrazon 207.  
 Arabinose-äthylphenylhydrazon 215.  
 — allylphenylhydrazon 216.  
 — amyphenylhydrazon 215.  
 — bromphenylhydrazon 441.  
 — diphenylhydrazon 216.  
 — diphenyllylhydrazon 576.  
 — isoamylphenylhydrazon 215.  
 — methylphenylhydrazon 215.  
 — naphthylhydrazon 571.  
 — nitrophenylhydrazon 457, 464, 476.  
 — phenylbenzylhydrazon 537.  
 — phenylhydrazon 215.  
 — xenylhydrazon 576.  
 Arabinosonbis-bromphenylhydrazon 441.  
 — methylphenylhydrazon 218.  
 — phenylhydrazon 217, 218.  
 Arabonsäurephenylhydrazid 330.  
 Asarylaldehydphenylhydrazon 210.  
 Azidobenzaldehyd-nitrophenylhydrazon 471.  
 — phenylhydrazon 138.  
 Azidodimethylbenzaldehydnitrophenylhydrazon 471.  
 Azocamphanon, Bisphenylhydrazon des 166.  
 Azoxymenthon 67.
- B.**
- Behenolsäure-diphenylhydrazid 250.  
 — phenylhydrazid 250.  
 Benzal-acetonphenylhydrazon 145.  
 — acetophenon, Oxaminoxim aus 47.  
 — äthoxyphenylbenzalamino-benzylhydrazin 655.  
 — äthylphenylhydrazin 139, 547.  
 — allylphenylhydrazin 139.  
 — allyltolylhydrazin 513.  
 Benzalamino-benzaldehydphenylhydrazon 400.  
 — benzoessäurephenylacetylhydrazid 407.  
 — benzoessäurephenylbenzalhydrazid 407.  
 — formylhydrazinocampheroxim 619.  
 — phenylguanidin 282.  
 — phenylsemicarbazid 652.  
 Benzalamino-phenyltolyl-guanythioharnstoff 282.  
 — semicarbazinobenzol 652.  
 — tolylguanidin 519.  
 Benzal-anilinetessigsäure-äthylester, Phenylhydrazon des 409.  
 — anthranilsäurephenylacetylhydrazid 407.  
 — anthranilsäurephenylbenzalhydrazid 407.  
 — benzhydrylhydrazin 578.  
 — benzylhydrazin 534.  
 Benzalbis-acetylbenzoylphenylhydrazin 259.  
 — benzoylphenylhydrazin 259.  
 — dibenzoylphenylhydrazin 261.  
 — nitrobenzylhydrazin 545, 546.  
 — trimethylbenzylhydrazin 559.  
 Benzal-brom-methylphenylhydrazin 528.  
 — nitrophenylhydrazin 488.  
 — phenylbenzalamino-benzylhydrazin 655.  
 — phenylbenzylhydrazin 535.  
 — phenylhydrazin 436.  
 Benzal-campherylsenicarbazid, Oxim des 619.  
 — chlorphenylbenzalamino-benzylhydrazin 655.  
 — chlorphenylhydrazin 424, 426.  
 Benzaldehyd-acetylbenzylhydrazon 539.  
 — acetylphenylhydrazon 236.  
 — acetyltolylhydrazon 516.  
 — äthylphenylhydrazon 139, 547.  
 — allylbenzylthiosemicarbazon 541.  
 — allylphenylhydrazon 139.  
 — allyltolylhydrazon 513.  
 — aminophenylhydrazon 650.  
 — benzhydrylhydrazon 578.  
 — benzoylbenzylhydrazon 539.  
 — benzoylphenylhydrazon 251, 620.  
 — benzylhydrazon 534.  
 — benzylsemicarbazon 541.  
 — bisnitrobenzylhydrazon 545, 546.  
 — bistrimethylbenzylhydrazon 559.  
 — brommethylphenylhydrazon 528.  
 — bromnitrophenylhydrazon 488.  
 — bromphenylbenzylhydrazon 535.  
 — bromphenylhydrazon 436.

- Benzaldehyd-butylphenyl-  
 hydrazon 247.  
 — carboxyphenylhydrazon  
 625, 629.  
 — chlorphenylhydrazon 424,  
 426.  
 — cuminoylphenylhydrazon  
 263.  
 — cyanphenylhydrazon 282.  
 — dibenzylhydrazon 535.  
 — dicarbonsäurephenylhydr-  
 azon 379.  
 — diiodphenylhydrazon 454.  
 — dimethylbenzylhydrazon  
 558.  
 — dimethylphenylhydrazon  
 553.  
 — dinitrophenylhydrazon  
 491.  
 — diphenylacetylphenyl-  
 hydrazon 264.  
 — diphenylhydrazon 139.  
 — diphenylsemicarbazon 282.  
 — diphenylthiosemicarbazon  
 283.  
 — fluorenylhydrazon 579.  
 — guanylphenylhydrazon  
 282.  
 — jodmethylphenylhydrazon  
 505.  
 — jodphenylhydrazon 454.  
 — methoxyphenylhydrazon  
 593.  
 — methylbenzylthiosemicar-  
 bazon 541.  
 — methylphenylhydrazon  
 138.  
 — methylphenylthiosemi-  
 carbazon 283.  
 — naphthylhydrazon 563,  
 569.  
 — nitromethylphenylhydr-  
 azon 530.  
 — nitrophenylhydrazon 455,  
 461, 470.  
 Benzaldehydnitroso-benzhy-  
 drylhydrazon 579.  
 — benzylhydrazon 543.  
 — chlorbenzylhydrazon 544.  
 — nitrophenylhydrazon 487.  
 Benzaldehydphenyl-benzyl-  
 hydrazon 534.  
 — benzylsemicarbazon 541.  
 — benzylthiosemicarbazon  
 541.  
 — bromphenylthiosemi-  
 carbazon 433.  
 — chlorphenylthiosemi-  
 carbazon 425.  
 — hydrazon 134.  
 — naphthylthiosemicarbazon  
 572.  
 — nitrophenylsemicarbazon  
 465.  
 — semicarbazon 281.  
 Benzaldehydphenyl-thiosemi-  
 carbazon 283.  
 — tolylsemicarbazon 500,  
 519.  
 — tolylthiosemicarbazon 508.  
 Benzaldehyd-pikrylhydrazon  
 495.  
 — sulfonaphthylhydrazon  
 645, 647.  
 — sulfonsäurediphenylhydr-  
 azon 396.  
 — sulfonsäurenitrophenyl-  
 hydrazon 467.  
 — sulfonsäurephenylhydr-  
 azon 396.  
 — sulfophenylhydrazon 638.  
 — tolylhydrazon 497, 506,  
 513.  
 — tolylsemicarbazon 508.  
 — trimethylbenzylhydrazon  
 559.  
 — trimethylphenylhydrazon  
 556.  
 — trinitroäthoxyphenylhydr-  
 azon 596.  
 — trinitrophenylhydrazon  
 495.  
 — triphenylsemicarbazon  
 282.  
 — xenylhydrazon 576.  
 Benzal-desoxybenzoinphenyl-  
 hydrazon 154.  
 — dibenzylhydrazin 535.  
 — dicyanphenylhydrazin 270.  
 — diiodphenylhydrazin 454.  
 — dimethylbenzylhydrazin  
 558.  
 — dimethylphenylhydrazin  
 553.  
 — dinitrophenylhydrazin 491.  
 — diphenylhydrazin 139.  
 — diphenylhydrazin 576.  
 Benzaldoximanhydrid 18.  
 Benzalfluorenylhydrazin 579.  
 Benzalhydrazino-aminobenzol  
 650.  
 — anisol 593.  
 — benzoessäure 625, 629.  
 — benzolsulfonsäure 638.  
 — benzophenon 620.  
 — hydrozimtsäure 633.  
 — naphthalinsulfonsäure 645,  
 647.  
 — naphthol 613.  
 — phenoxyessigsäure 599.  
 — phenylpropionsäure 633.  
 Benzal-jodmethylphenylhydr-  
 azon 505.  
 — jodphenylhydrazin 454.  
 — methoxyphenylhydrazin  
 593.  
 — methylphenylhydrazin  
 138.  
 — naphthylhydrazin 563,  
 569.  
 Benzal-nitromethylphenyl-  
 hydrazin 530.  
 — nitrophenylhydrazin 455,  
 461, 470.  
 — oxamidsäurenitrilphenyl-  
 hydrazon 270.  
 Benzalphenyl-benzalamino-  
 benzylhydrazin 655.  
 — benzylhydrazin 534.  
 — hydrazin 134.  
 — hydrazincarbonsäure-  
 äthylester 281.  
 — hydrazincarbonsäurechlo-  
 rid 281.  
 — hydrazinoacetamid 318.  
 — hydrazinoacetylharnstoff  
 318.  
 — hydrazinoessigsäure 318.  
 Benzalphenylhydrazinoessig-  
 säure-acetylphenylhydr-  
 azid 412.  
 — äthylester 318.  
 — anilid 318.  
 — benzalphenylhydrazid 412.  
 — dimethylaminoanilid 318.  
 — phenylhydrazid 413.  
 Benzal-pinakolin, Oxamino-  
 oxim aus 45.  
 — propiophenonphenylhydr-  
 azon 152.  
 — tanacetonhydroxylamin  
 47.  
 — tolylhydrazin 497, 506,  
 513.  
 — tolylhydrazincarbonsäure-  
 chlorid 508.  
 — tolylhydrazinoessigsäure  
 510, 523.  
 — trimethylbenzylhydrazin  
 559.  
 — trimethylphenylhydrazin  
 556.  
 — trinitroäthoxyphenylhydr-  
 azon 596.  
 — trinitrophenylhydrazin  
 495.  
 Benzamidinoisobutyrophenon-  
 phenylhydrazon 403.  
 Benzamino-acetaldehydph-  
 enylhydrazon 397.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 401.  
 — benzalphenylhydrazin 256.  
 — benzoessäurephenylhydr-  
 azid 407.  
 — oxallessigsäurediäthylester-  
 phenylhydrazon 409.  
 — zimtaldehydphenylhydr-  
 azon 403.  
 Benzhydroxamsäure-men-  
 thonylester 42.  
 — phenylhydrazon 256.  
 Benzhydroximsäurephenyl-  
 hydrazid 256.

- Benzhydryl-diacetylhydrazin 578.  
 — dibenzoylhydrazin 578.  
 — hydrazin 578.  
 — hydroxylamin 32.  
 — naphthochinonphenylhydrazon 178.  
 — semicarbazid 579.  
 Benzilbis-acetylnitrophenylhydrazon 478.  
 — bromphenylhydrazon 438.  
 — carbäthoxyphenylhydrazon 632.  
 — carboxyphenylhydrazon 625, 632.  
 — methylphenylhydrazon 175.  
 — nitrophenylacetylhydrazon 478.  
 — nitrophenylhydrazon 473.  
 — phenylhydrazon 173.  
 Benzil-carboxyphenylhydrazon 625, 631.  
 — cyanphenylhydrazon 284.  
 — dinitrophenylhydrazon 492.  
 — diphenylhydrazon 175.  
 — methylphenylhydrazon 174.  
 — methylphenylosazon 175.  
 — nitrophenylhydrazon 463, 473.  
 — osazon 173, 174.  
 — oximacetatcarboxyphenylhydrazon 631.  
 — oximcarbäthoxyphenylhydrazon 632.  
 — oximcarboxyphenylhydrazon 625, 631.  
 — oximphenylhydrazon 173.  
 — phenylhydrazonacetylphenylhydrazon 237.  
 — phenylosazon 173.  
 — phenylthiosemicarbazon 284.  
 Benzinminobenzylphenylhydrazin 256.  
 Benzochinon- s. Chinon-.  
 Benzo-cycloheptendion, Bisphenylhydrazon des 171.  
 — fluorenoncarbonsäurephenylhydrazon 357.  
 Benzoinphenylhydrazon 200.  
 Benzolazoacetaminobenzoylbrenztraubensäureäthylester 409.  
 Benzolazoacetessig-aldehyd 179.  
 — ester 360.  
 — säure 359.  
 — säureäthylester 360.  
 — säurementhylester 362.  
 Benzolazoacetoxalsäure 378.  
 Benzolazo-acetylaceton 179.  
 — acetylbenztraubensäure 378.  
 — aminocrotonsäureäthylester 361.  
 — anthramin 176.  
 — anthranol 175.  
 — benzoylacetalddehyd 181.  
 — benzoylacetone 181.  
 — benzoylbrenztraubensäure 380.  
 — benzoylessigsäure 367.  
 — butyrylacetone 180.  
 — butyrylfilicinsäure 184.  
 Benzolazocyan-acetaldehyd 358.  
 — acetone 364.  
 — acetophenon 368.  
 — brenztraubensäureäthylester 384.  
 — essigsäure 371.  
 — essigsäureäthylester 371.  
 — essigsäuremethylester 371.  
 Benzolazo-cyclopentadien 133.  
 — cyclopentandion 180.  
 — diäthoxybenzoylacetone 220.  
 — dibenzoylmethan 182.  
 — diketohydrinden 181.  
 — diketooktahydrophenanthren 182.  
 — dimethoxybenzoylacetophenon 221.  
 — dimethoxydibenzoylmethan 221.  
 — dinitromethoxydiphenylbutan 327.  
 — dinitrophenylacetone 169.  
 — dinitrophenylessigsäuremethylester 351.  
 — filicinsäurebutanon 184.  
 — formylessigsäureäthylester 357.  
 — glutaconsäure 378.  
 — jodnitromethan 308.  
 — malondialdehyd 178.  
 — malonsäure 370.  
 — malonsäurediäthylester 371.  
 — malonsäuredimethylester 370.  
 — methazonsäure 338.  
 — methoxyphenylnitromethan 326.  
 — methylaminocrotonsäureäthylester 361.  
 — methylecyanacetophenon 369.  
 Benzolazonitro-athan 245.  
 — äthylalkohol 322.  
 — benzyleyanid 351.  
 — essigsäureamid 271.  
 — essigsäuremethylester 271.  
 — essigsäurenitril 271.  
 — methan 235.  
 Benzolazonitro-methylbutan 248.  
 — methylpropan 247.  
 — phenylnitromethan 260.  
 — propan 246.  
 — propylen 249.  
 Benzolazo-nitrosanaphthoresorcin 184.  
 — nitrosoresorcin 183.  
 — oxalelessigsäurediäthylester 383.  
 — oxalelessigsäuredimethylester 383.  
 — oxychinonoxim 183.  
 — oxynaphthochinon 183.  
 — oxynaphthochinonoxim 184.  
 — phenacetylacetophenon 182.  
 — phenyldihydroresorcin 181.  
 — phenyldihydroresorecylsäureäthylester 381.  
 — phenyldihydroresorecylsäurenitril 381.  
 — phenylnitromethan 259.  
 — tetramethoxyäthoxydibenzoylmethan 232.  
 — tetramethoxydibenzoylmethan 231.  
 Benzolazotrimethoxy-äthoxybenzoylacetophenon 231.  
 — äthoxydibenzoylmethan 231.  
 — anisoylacetophenon 231.  
 — benzoylacetophenon 229.  
 — dibenzoylmethan 229.  
 — methoxyäthoxybenzoylacetophenon 232.  
 Benzolsulfonsäure-äthylphenylhydrazid 414.  
 — azooxynaphthochinon 641.  
 — bromphenylhydrazid 449.  
 — diphenylhydrazid 414.  
 — methylphenylhydrazid 414.  
 — phenylhydrazid 413.  
 Benzolsulfonyl-äthylphenylhydrazin 414.  
 — anilinoformylbenzylhydrazoxylamin 25.  
 Benzolsulfonylbenzoylhydrazino-kresol 604.  
 — oxymethylbenzol 604.  
 — oxymethylisopropylbenzol 612.  
 — phenol 601.  
 — thymol 612.  
 Benzolsulfonylbenzoylmethylphenylhydrazin 414.  
 — oxymethylisopropylphenylhydrazin 612.  
 — oxymethylphenylhydrazin 604.  
 — oxyphenylhydrazin 601.

- Benzolsulfonyl-benzylanilino-  
 formylhydroxylamin 25.  
 — benzylhydroxylamin 25.  
 — bromphenylcyanhydrazin  
 449.  
 — bromphenylhydrazin 449.  
 — bromphenylsemicarbazid  
 449.  
 — chlorphenylcyanhydrazin  
 430.  
 — cyanbromphenylhydrazin  
 449.  
 — cyanchlorphenylhydrazin  
 430.  
 — cyantribromphenylhydr-  
 azin 453.  
 — diphenylhydrazin 414.  
 — hydrazobenzol 414.  
 Benzolsulfonylmethyl-amino-  
 dibenzolsulfonyloxy-  
 acetophenonnitrophenyl-  
 hydrazon 486.  
 — benzoylphenylhydrazin  
 414.  
 — diphenylisothiosemicarba-  
 zid 413, 414.  
 — phenylbenzoylhydrazin  
 414.  
 — phenylbenzylisothiosemi-  
 carbazid 543.  
 — phenylhydrazin 414.  
 Benzolsulfonyloxy-methyliso-  
 propylphenylbenzoyl-  
 hydrazin 612.  
 — methylphenylbenzoyl-  
 hydrazin 604.  
 — phenylbenzoylhydrazin  
 601.  
 — phenylbenzylharnstoff 25.  
 Benzolsulfonylphenyl-hydr-  
 azin 413.  
 — hydroxylamin 10.  
 — oxymethylisopropyl-  
 phenylsemicarbazid 612.  
 — oxymethylphenylsemi-  
 carbazid 604.  
 — oxyphenylsemicarbazid  
 601.  
 Benzol-sulfonyltribrom-  
 phenylcyanhydrazin 453.  
 — thiosulfonacetessigsäure-  
 phenylhydrazid, Phenyl-  
 hydrazon des 389.  
 — thiosulfonsäurecarboxy-  
 acetonylester, Phenyl-  
 hydrazonphenylhydrazid  
 des 389.  
 Benzophenon-acetylbenz-  
 hydrylhydrazon 578.  
 — benzhydrylhydrazon 578.  
 — dicarbonsäurebisphenyl-  
 amidrazon, Phenylhydr-  
 azon des 382.  
 — dimethylphenylhydrazon  
 553.  
 Benzophenon-dinitrophenyl-  
 hydrazon 491.  
 — nitrophenylhydrazon 455,  
 462, 471.  
 — nitrosobenzhydrylhydr-  
 azon 579.  
 — phenylhydrazon 148.  
 Benzoyl-acenaphthenphenyl-  
 hydrazon 153.  
 — acetonitrildiphenylhydr-  
 azon 352.  
 — acetonitrilphenylhydrazon  
 352.  
 — acetonnethylphenylhydr-  
 azon 170.  
 — acrylsäurephenylhydrazon  
 355.  
 — äthylphenylhydrazin 258.  
 — allylphenylhydrazin 258.  
 Benzoylameisensäure- s.  
 Phenylglyoxylsäure-  
 Benzoyl-anilinobenzoylguan-  
 din 306.  
 — anilinitolylbenzoylguan-  
 din 306.  
 — anthranilsäurephenyl-  
 hydrazid 407.  
 — apomorphinchinonphenyl-  
 hydrazon 405.  
 — benzylhydroxylamin 22,  
 23.  
 — benzylphenylhydrazin 539.  
 — benzyltolylhydrazin 539.  
 — bromnitrophenylhydrazin  
 488.  
 — bromphenylhydrazin 444.  
 — chlorphenylhydrazin 423,  
 428.  
 Benzoylcyanid-chlornitro-  
 phenylhydrazon 487, 488.  
 — dinitrophenylhydrazon  
 492.  
 — nitromethylphenylhydr-  
 azon 506, 531.  
 — nitrophenylhydrazon 459,  
 482.  
 — phenylhydrazon 350.  
 Benzoyl-diäthylphenylhydr-  
 azin 258.  
 — dibenzhydrylhydrazin 578.  
 — dibenzylhydrazin 540.  
 — dibenzylhydroxylamin 23,  
 24.  
 — dibromoxybenzylphenyl-  
 hydrazin 606, 607.  
 — dichlorphenylhydrazin  
 431.  
 — dimethylphenylhydrazin  
 257, 553.  
 — dinitrophenylhydrazin  
 492.  
 — diphenylhydrazin 258.  
 — ditolylhydrazin 500, 517.  
 — essigsäureäthylesterdi-  
 phenylhydrazon 352.  
 Benzoyl-fluorenonbisphenyl-  
 hydrazon 177.  
 — fluorenonphenylhydrazon  
 177.  
 — fluorenphenylhydrazon  
 153.  
 Benzoylhydrazino-benzol-  
 sulfonsäure 642.  
 — kresol 604.  
 — oxymethylbenzol 604.  
 — phenol 599.  
 Benzoyl-hydrazobenzol 258.  
 — hydrazotoluol 500, 517.  
 — isobernsteinsäurephenyl-  
 hydrazon 380.  
 — oxymethylhydrazobenzol  
 603, 608.  
 — methylphenylhydrazin  
 257.  
 — morphothebainchinon-  
 phenylhydrazon 406.  
 — naphthylhydrazin 564,  
 572.  
 — nitrophenylhydrazin 458,  
 465, 479.  
 — oximinophenylhydrazono-  
 buttersäuremethyl-  
 phenylhydrazid 365.  
 — oxybenzalacetophenyl-  
 hydrazon 198.  
 Benzoyloxybenzaldehyd-  
 acetylphenylhydrazon  
 238.  
 — benzoylphenylhydrazon  
 254.  
 — bromphenylhydrazon 432,  
 439.  
 — chlorphenylhydrazon 423,  
 424, 427.  
 — dimethylphenylhydrazon  
 548.  
 — methoxyphenylhydrazon  
 593.  
 — nitrophenylhydrazon 463,  
 475.  
 — phenylhydrazon 189, 193.  
 — tolylhydrazon 499.  
 Benzoyloxy-dimethylbenz-  
 aldehydphenylhydrazon  
 197.  
 — diphenylharnstoff 10.  
 — hydrazobenzol 597.  
 Benzoyloxymethyl-acetophe-  
 nonphenylhydrazon 196.  
 — acetylbenzoylhydrazoben-  
 zol 611.  
 — acetylhydrazobenzol 610.  
 — anisoylhydrazobenzol 611.  
 — benzaldehydacetylphenyl-  
 hydrazon 240.  
 — benzaldehydbenzoylph-  
 enylhydrazon 254.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 196.

Benzoyloxymethyl-benzoyl-  
hydrazobenzol 611.  
— phenylhydrazin 604.  
Benzoyloxyphenyl-anisyl-  
harnstoff 37.  
— benzylharnstoff 24.  
— hydrazin 599.  
Benzoylphenyl-benzylhydr-  
azin 539.  
— dibromoxybenzylhydrazin  
606, 607.  
— hydrazin 250, 255.  
Benzoylphenylhydrazindithio-  
carbonsäure-äthylester  
307.  
— benzylester 307.  
— methylester 307.  
Benzoylphenyl-hydrazinsul-  
fonsäure 642.  
— hydrazinthiocarbonsäure-  
äthylester 306.  
— hydroxylamin 8.  
— semicarbazid 620.  
Benzoyl-propionitrilphenyl-  
hydrazon 354.  
— propionsäurephenylhydr-  
azid 353.  
— propionsäurephenylhydr-  
azon 353.  
Benzoylsalicylaldehyd-acetyl-  
phenylhydrazon 238.  
— benzoylbromphenylhydr-  
azon 444.  
— benzoylchlorphenylhydr-  
azon 428.  
— benzoylmethoxyphenyl-  
hydrazon 594.  
— benzoylphenylhydrazon  
254.  
— bromphenylbenzoylhydr-  
azon 444.  
— bromphenylhydrazon 432,  
439.  
— chlorphenylbenzoylhydr-  
azon 428.  
— chlorphenylhydrazon 423,  
424, 427.  
— dimethylphenylhydrazon  
548.  
— methoxyphenylbenzoyl-  
hydrazon 594.  
— methoxyphenylhydrazon  
593.  
— nitrophenylhydrazon 463,  
475.  
— phenylhydrazon 189.  
— tolylhydrazon 499.  
Benzoyl-toluylditolylhydrazin  
500.  
— tolylhydrazotoluol 500.  
— tolylbenzylhydrazin 539.  
— tolylhydrazin 500, 517.

Benzoyl-tolylhydrazindithio-  
carbonsäuremethylester  
522.  
— tolylnitrosomethylphenyl-  
hydroxylamin 15.  
— trimethylphenylhydrazin  
556.  
— valeriansäurephenylhydr-  
azon 355.  
— vinylchinonphenylhydr-  
azon 182.  
Benzylacetessigsäureäthyl-  
ester-carbonsäure, Phe-  
nylhydrazon der 380.  
— phenylhydrazon 354.  
Benzyl-acetonphenylhydrazon  
142.  
— acetylhydroxylamin 22.  
— acetylphenylhydrazin 539.  
— aminobenzylphenylhydr-  
azin 656.  
Benzylanilinoformyl-anisyl-  
hydroxylamin 37.  
— benzoylhydroxylamin 24,  
25.  
— hydroxylamin 24.  
Benzyl-anilinothioformyl-  
hydroxylamin 24.  
— anisoylphenylhydrazin  
542.  
— anisylanilinoformylhydr-  
oxylamin 37.  
— benzalacetophenylhydr-  
azon 152.  
— benzalsemicarbazid 541.  
— benzylhydroxyl-  
amin 33.  
Benzylbenzoyl-anilinoformyl-  
hydroxylamin 24, 25.  
— hydroxylamin 22, 23.  
— phenylhydrazin 539.  
— tolylhydrazin 539.  
Benzyl-brenztraubensäure-  
phenylhydrazon 354.  
— bromphenylhydrazin 533.  
— chlorcyanbenzylketonphe-  
nylhydrazon 356.  
— cyanbenzylketonphenyl-  
hydrazon 356.  
— diacetylhydroxylamin 22.  
— diacetylphenylhydrazin  
539.  
— dibenzoylhydrazin 540.  
— dibenzoylhydroxylamin  
24.  
— dibenzoylphenylhydrazin  
540.  
— dimethylphenylketonphe-  
nylhydrazon 149.  
— hydrazin 531.  
— hydrazindicarbonsäure-  
dianilid 542.  
— hydrazinobenzoesäure 625.

Benzyl-hydroxylamin 17.  
— hydroxylaminophenyl-di-  
methylaminophenyl-  
äthylketon 65.  
Benzyliden- s. Benzal-.  
Benzyl-isonitraminbenzyl-  
äther 25.  
— malonsäurebisphenylhydr-  
azid 275.  
— nitrobenzoylphenylhydr-  
azin 539.  
— nitrobenzylhydroxylamin  
28.  
— nitrosohydroxylamin-  
benzyläther 25.  
— nitrosohydroxylaminme-  
thyläther 25.  
— oxallessigsäurediäthylester-  
phenylhydrazon 380.  
— oxybenzylhydrazobenzol  
613.  
— oxyphenylanisylharnstoff  
37.  
— oxyphenylbenzylbenzami-  
din 23.  
— oxyphenylbenzylharnstoff  
24.  
— phenäthylketonphenyl-  
hydrazon 149.  
— phenylhydrazin 532, 533.  
— semicarbazid 540.  
— tolylhydrazin 533.  
Bernsteinsäure-äthylesterphe-  
nylbenzylhydrazid 540.  
— äthylesterphenylhydrazid  
272.  
— bisphenylacetylhydrazid  
272, 273.  
— bisphenylformylhydrazid  
272.  
— bisphenylhydrazid 273.  
— phenylbenzylhydrazid 540.  
— phenylhydrazid 272; An-  
hydrid des 272.  
Bindonphenylhydrazon 182.  
Bis- s. auch Di-.  
Bisacetamino-benzaldehyd-  
phenylhydrazon 401.  
— benzylacetylhydrazin 656.  
— phenylhydroxylaminome-  
than 64.  
Bisacetoacetylbenzidin, Phe-  
nylhydrazon des 344.  
Bisacetylcarbäthoxymethy-  
lenhydrazino-diphenyl  
585.  
— diphenyldicarbonsäure 636.  
Bisacetylhydrazino-diphenyl  
585.  
— diphenylsulfid 602.  
Bisäthoxalylcarbäthoxyme-  
thylphenylhydrazinodimeth-  
oxydiphenyl 616.

*Bis-* siehe auch *Di-*

- Bisäthoxalylearbäthoxyme-  
 thylenhydrazino-dime-  
 thyldiphenyl 591.  
 — diphenyl 587.  
 Bisäthoxyphenylhydrazono-  
 propan 599.  
 Bisäthyl-acetylmethylenhydr-  
 azinodiphenyl 585.  
 — carbäthoxycyanmethylen-  
 hydrazinodiphenyl 587.  
 Bisäthylidenphenylhydrazino-  
 äthan 128.  
 Bisaminobenzyl-acetylhydr-  
 azin 655.  
 — hydrazin 655.  
 — hydroxylamin 64.  
 Bisazoxybenzyl 19.  
 Bisbenzylhydrazinodiphenyl-  
 sulfid 602.  
 Bisbenzoloazo-dinitropropan  
 272.  
 — filicinsäure 184.  
 — methylenfilicinsäure 185.  
 Bisbenzoyl-äthoxalylmethy-  
 lenhydrazinodiphenyl 587.  
 — carbäthoxymethylenhydr-  
 azinodiphenyl 586.  
 — hydrazinodiphenyl 585.  
 Bisbenzylphenylhydrazin 577.  
 Bisbromphenyl-acetylhydr-  
 azin 443.  
 — hydrazin 432, 433, 435.  
 — hydrazononitrodime-  
 oxyphenylpropan 440.  
 — hydroxylaminomethan 11.  
 Biscarbäthoxycyanmethylen-  
 hydrazino-dimethoxydi-  
 phenyl 616.  
 — dimethyldiphenyl 591.  
 — diphenyl 587.  
 Biscarbomethoxycyanmethy-  
 lenhydrazino-dimethoxy-  
 diphenyl 616.  
 — dimethyldiphenyl 591.  
 — diphenyl 586.  
 Biscarboxyäthyliden-hydrazi-  
 nodiphenyl 585.  
 — hydrazinodiphenylsulfid  
 602.  
 — naphthylendihydrazin 584.  
 — phenylendihydrazin 583.  
 Biscarboxy-cyanmethylen-  
 hydrazinodimethyldiphe-  
 nyl 590.  
 — cyanmethylenhydrazino-  
 diphenyl 586.  
 — methoxyhydrazobenzol  
 593.  
 — phenylbrenztrauben-  
 säureamidin, Phenylhydr-  
 azon des 340.  
 Bischlorbenzalnaphthylendi-  
 hydrazin 584.  
 Bischlorbenzyl-diacetylhydr-  
 azin 544.  
 — dibenzoylhydrazin 544.  
 — hydrazin 544.  
 — hydroxylamin 26.  
 Bischlorphenyl-hydrazin 422,  
 424, 426.  
 — hydroxylaminomethan 11.  
 — thiosemicarbazid 425, 429.  
 Bisdiacetylmethylenhydr-  
 azino-dimethoxydiphenyl  
 615.  
 — dimethyldiphenyl 590.  
 — diphenyl 585.  
 Bisdiäthylaminohydroxyl-  
 aminodiphenylmethan 65.  
 Bisdibenzoylphenylhydrazino-  
 phenylbenzoat 603.  
 Bisdibromoxybenzylacetyl-  
 phenylhydrazin 605.  
 Bisdicarbäthoxymethylen-  
 hydrazino-dimethoxydi-  
 phenyl 615.  
 — dimethyldiphenyl 590.  
 — diphenyl 586.  
 — diphenyldicarbonsäuredi-  
 äthylester 636.  
 Bisdicarbomethoxymethylen-  
 hydrazino-dimethoxy-  
 diphenyl 615.  
 — dimethyldiphenyl 590.  
 — diphenyl 586.  
 Bisdicarboxymethylenhydr-  
 azino-dimethyldiphenyl  
 590.  
 — diphenyl 586.  
 Bisdimethoxymethylhydrazo-  
 benzol 619.  
 Bisdimethylaminobenzhydryl-  
 benzaldehydphenylhydr-  
 azon 404.  
 — chinonphenylhydrazon  
 404.  
 — naphthochinonphenyl-  
 hydrazon 405.  
 — phenylhydrazin 658.  
 — semicarbazid 658.  
 Bisdimethylamino-benzilbis-  
 phenylhydrazon 404.  
 — benzilosazon 404.  
 — benzophenonphenylhydr-  
 azon 403.  
 — benzoylbenzol, Phenyl-  
 hydrazon des 404.  
 — dimethylhydrazobenzol  
 654.  
 — formyltriphenylmethan,  
 Phenylhydrazon des 404.  
 — hydrazobenzol 651.  
 — hydroxylaminodiphenyl-  
 methan 64.  
 — hydroxylaminotriphenyl-  
 methan 65.  
 Bisdimethylamino-phenyl-  
 hydrazinodiphenyl-  
 methan 658.  
 — phenylhydrazinotriphenyl-  
 methan 658.  
 — semicarbazinodiphenyl-  
 methan 658.  
 Bisdimethyl-benzyl-diacetyl-  
 hydrazin 558.  
 — benzylhydrazin 558.  
 — phenylhydrazin 547, 548,  
 549, 552, 553.  
 — phenylhydroxylamino-  
 methan 30.  
 Bisdiphenyl-aminobiuret 304.  
 — hydrazonobernsteinsäure  
 384.  
 Bisdiphenylhydrazin 576.  
 Bisformylphenyl-jodonium-  
 jodid, Bisphenylhydrazon  
 des 136.  
 — thioharnstoff, Bisphenyl-  
 hydrazon des 401.  
 Bishydroxylamino-anthra-  
 chinon 50.  
 — anthrarufindisulfonsäure  
 63.  
 — chrysazindisulfonsäure  
 63.  
 — dimethylheptanon, Phe-  
 nylhydrazon des 410.  
 — dioxyanthrachinondisul-  
 fonsäure 63.  
 — diphenyl 34.  
 — isobutylketonphenylhydr-  
 azon 410.  
 — methyläthyl-naphthalin  
 34.  
 — methylphenylsemicarbazid  
 659.  
 — oxybenzol 36.  
 — oxymethylbenzol 36, 37.  
 — phenol 36.  
 — phenylhydrazinodiphenyl  
 659.  
 — phenylhydrazinotoluol  
 659.  
 — semicarbazinotoluol 659.  
 Bisisopropylidenhydrazino-  
 dioxydiphenyl 617.  
 — diphenyl 585.  
 — diphenyldicarbonsäure  
 636.  
 Bisjodphenylhydrazin 453.  
 Bismethoxalylecarbomethoxy-  
 methylenhydrazinodi-  
 phenyl 587.  
 Bismethoxy-benzolazodinitro-  
 propan 599.  
 — phenylhydrazin 598.  
 Bismethylacetonylidenhydr-  
 azinodiphenylmethan  
 589.



- Bismethyl-acetylmethylen-  
hydrazinodimethyldi-  
phenyl 590.
- acetylmethylenhydrazino-  
diphenyl 585.
- äthylidenhydrazinodiphe-  
nylmethan 588.
- anisalhydrazinodiphenyl-  
methan 589.
- benzalhydrazinodiphenyl-  
methan 589.
- benzoylhydrazinodiphenyl-  
methan 589.
- butylidenhydrazinodiphe-  
nylmethan 588.
- carbäthoxycyanmethylen-  
hydrazinodimethyldiphe-  
nyl 591.
- carbäthoxycyanmethylen-  
hydrazinodiphenyl 587.
- carbomethoxycyanmethy-  
lenhydrazinodiphenyl  
587.
- carboxyäthylidenhydrazi-  
nodiphenylmethan 589.
- carboxyphenylbrenztrau-  
bensäureamidin, Phenyl-  
hydrazon des 340.
- cinnamalhydrazinodiphe-  
nylmethan 589.
- citrylidenhydrazinodiphe-  
nylmethan 589.
- cuminalhydrazinodiphe-  
nylmethan 589.
- diacetylmethylenhydrazi-  
nodimethoxydiphenyl  
615.
- diacetylmethylenhydrazi-  
nodimethyldiphenyl 590.
- diacetylmethylenhydr-  
azinodiphenyl 585.
- dicarboxybenzalhydrazino-  
diphenylmethan 589.
- dimethoxycarboxybenzal-  
hydrazinodiphenylmethan  
590.
- dimethylaminobenalhydr-  
azinodiphenylmethan  
590.
- diphenylmethylenhydrazi-  
nodiphenylmethan 589.
- Bismethylen-hydrazinodiphe-  
nyl 585.
- phenylhydrazinomethan  
126.
- phenylhydrazinomethyl-  
äther 126.
- Bismethylhydrazinodiphenyl-  
methan 588.
- Bismethyl-mercaptohydrazo-  
benzol 595.
- methylenhydrazinodiphe-  
nylmethan 588.
- methylphenylmethylen-  
hydrazinodiphenylmethan  
589.
- önanthylidenhydrazinodi-  
phenylmethan 588.
- phenacylselenidbisphenyl-  
hydrazon 196.
- Bismethylphenyl-hydrazono-  
phenyläthan 168.
- hydrazonotolyläthan 169.
- methylenhydrazinodiphe-  
nylsulfid 602.
- methylen-naphthylendi-  
hydrazin 584.
- thiosemicarbazinodiphe-  
nylmethan 589.
- Bismethyl-salicylalhydrazino-  
diphenylmethan 589.
- semicarbazinodiphenyl-  
methan 589.
- Bisnaphthylhydrazonopro-  
pionsäure 567.
- Bisnitrobenzylacetylhydroxyl-  
amin 27.
- Bisnitrobenzyl-benzalhydr-  
azin 545, 546.
- diacetylhydrazin 546.
- formylhydrazin 546.
- hydrazin 545, 546.
- hydroxylamin 27, 28.
- ketonphenylhydrazon 149.
- salicylalhydrazin 547.
- semicarbazid 546.
- Bisnitrooxymethylbenzoyl-  
phenylhydrazin 327.
- Bisnitrophenyl-acetonphenyl-  
hydrazon 149.
- benzalbenzhydrazidin 479.
- biscarbäthoxyeyanmethy-  
len-carbohydrazid 467.
- diacetylhydrazin 478.
- hydrazin 468.
- Bisnitrophenylhydrazono-  
bernsteinsäure 467, 484.
- methylpentan 472.
- pentan 472.
- propan 472.
- Bisnitrosohydrazinodiphenyl  
588.
- Bisnitrosyl-benzyl 19.
- brombenzyl 26.
- chlorbenzyl 25.
- nitrobenzyl 26, 27.
- Bisoxycarboxyphenylhydr-  
azonopentan 637.
- carboxyphenylhydrazono-  
propan 636.
- Bisoxyc-chlornitrophenyläthyl-  
ketonphenylhydrazon  
209.
- naphthylmethylhydroxyl-  
amin 38.
- Bisphenyl-äthylidenhydrazi-  
noäthan 128.
- dithiocarbazinsäuremethy-  
lenester 301.
- dithiocarbazinsäurepenta-  
methylenester 301.
- hydrazindithiocarbon-  
säuremethylenester 301.
- hydrazindithiocarbon-  
säurepentamethylenester  
301.
- Bisphenylhydrazino-äthyl-  
phenylhydrazin 412.
- anthrahydrochinon 622.
- cyclohexadiendicarbon-  
säurediäthylester 386.
- cyclohexan 582.
- dihydroterephthalsäure-  
diäthylester 386.
- dioxyanthracen 622.
- formyldisulfid 294.
- naphthalinsulfonsäure 646.
- oxyanthron 622.
- phenol 603.
- propandisulfonsäure 155.
- thioformyldisulfid 301.
- Bisphenylhydrazono-acet-  
aminophenylhydrazono-  
phenylbutan 652.
- äthoxyphenyläthan 207.
- äthylen 163.
- benzylbutan 170.
- bernsteinsäure 383.
- bernsteinsäurediäthylester  
383.
- bismethoxyphenyloctan  
214.
- bromphenyläthan 168.
- butadien 165.
- butan 157.
- buttersäure 359.
- buttersäureäthylester 361.
- buttersäureamid 363.
- buttersäureanilid 363.
- butylen 163.
- cyanhydrindencarbon-  
säureäthylester 387.
- dicarbäthoxyadipinsäure-  
äthylester 388.
- dimethyldicyclohexyl 166.
- dimethyldiisopropyl-di-  
cyclohexyl aus d-Carvo-  
tanacetan 166.
- dimethylhydrinden 172.
- dinitrophenylpropan 169.
- dioxyphenyläthan 211.
- heptan 161.
- hexan 160.

*Bis-* siehe auch *Di-*

- Bisphenylhydrazono-hexan-  
 carbonsäureäthylester  
 365.  
 — hydrinden 171.  
 Bisphenylhydrazonomethyl-  
 butan 160.  
 — butancarbonsäure 365.  
 — heptan 163.  
 — hexan 162.  
 — octan 163.  
 — pentan 161.  
 — phenylhydrazonopropan  
 179.  
 Bisphenylhydrazono-nitrodi-  
 methoxyphenylpropan  
 211.  
 — nitrophenylbutylen 171.  
 — octan 162.  
 — oxyphenyläthan 207.  
 — pentan 160.  
 Bisphenylhydrazonophenyl-  
 äthan 168.  
 — butan 170.  
 — hydrazonobenzylhydrinden  
 182.  
 — pentancarbonsäureäthyl-  
 ester 369.  
 — propan 169.  
 Bisphenylhydrazono-pimelin-  
 säure 385.  
 — propan 156.  
 — propionsäure 357.  
 — propionsäureäthylester  
 358.  
 — propionsäurenitril 358.  
 — propionylanilin 340.  
 — sebacinsäure 385.  
 — tolyläthan 169.  
 — trioxyphenyläthan 220.  
 — valeriansäure 365.  
 — xylenhydrinden 177.  
 Bisphenyl-hydroxylamino-  
 methan 7.  
 — methylenhydrazinomethan  
 126.  
 — methylenhydrazinomethyl-  
 äther 126.  
 — pikrylhydrazinoäthan 496.  
 — sulfonacetonphenylhydr-  
 azon 202.  
 — thiosemicarbazinodiphe-  
 nylsulfid 602.  
 Bissulfo-äthylaminonaphthyl-  
 hydrazinodimethyldiphe-  
 nyl 657.  
 — aminonaphthylhydrazino-  
 dimethyldiphenyl 657.  
 — aminophenylhydrazinodi-  
 methyldiphenyl 653.  
 — diaminophenylhydrazino-  
 dimethyldiphenyl 658.  
 Bissulfohydrazinoanthrachi-  
 non 621.  
 Bissulfohydrazino-dimethoxy-  
 diphenyl 616.  
 — dioxyanthrachinon 623.  
 — dioxyanthrachinondisul-  
 fonsäure 649.  
 Bissulfonaphthylcarbohydr-  
 azid 646.  
 Bissulfophenylhydrazino-di-  
 oxyanthracen 643.  
 — oxyanthranol 643.  
 — oxyanthron 643.  
 — oxyoxoanthracendihydrid  
 643.  
 Bis-thionylhydrazinodi-  
 phenylsulfid 603.  
 — toluolazodinitropropan  
 518.  
 — tolylhydrazonopropion-  
 säure 524.  
 — tolylhydroxylamino-  
 methan 13, 15, 16.  
 — tribromphenylhydrazin  
 451.  
 Bistrimethyl-benzylbenzal-  
 hydrazin 559.  
 — benzylhydrazin 559.  
 — phenylhydrazin 556.  
 — phenylsemicarbazid 557.  
 Bistri-nitrophenylhydrazin  
 494.  
 — oxophenylhydrazonodi-  
 methyleyclohexylmethan  
 185.  
 — phenylcarbinhydrazin 582.  
 — phenylcarbinhydroxylamin  
 33.  
 — tolylcarbinhydroxylamin  
 33.  
 Bornyl-hydroxylamin 2.  
 — phenylsemicarbazid 288.  
 Brassidinsäurephenylhydrazid  
 250.  
 Brenzcatechin-carbonsäure-  
 phenylhydrazid 287.  
 — essigsäurephenylhydrazid  
 321.  
 Brenzterebinsäurephenyl-  
 hydrazid 249.  
 Brenztrauben-hydroxamsäure,  
 Phenylhydrazon der 340.  
 — hydroximsäurechlorid,  
 Phenylhydrazon des 340.  
 Brenztraubensäureäthylamid,  
 Phenylhydrazon des 340.  
 Brenztraubensäureäthylester-  
 benzoylphenylhydrazon  
 620.  
 — brommethylphenylhydr-  
 azon 529.  
 — carbäthoxyphenylhydr-  
 azon 630.  
 — chlorphenylhydrazon 424,  
 425, 430.  
 Brenztraubensäureäthylester-  
 dimethylphenylhydrazon  
 553.  
 — naphthylhydrazon 567,  
 574.  
 — nitromethylphenylhydr-  
 azon 531.  
 — phenylhydrazon 339.  
 — tolylhydrazon 523; s. auch  
 502.  
 Brenztraubensäure-äthyl-  
 tolylhydrazon 524.  
 — anilid, Phenylhydrazon des  
 340.  
 — benzoylphenylhydrazon  
 620.  
 — benzylhydrazon 543.  
 — brommethylphenyl-  
 hydrazon 529.  
 — bromphenylhydrazon 446.  
 — carboxymethylester-  
 phenylhydrazon 339.  
 — carboxyphenylhydrazon  
 630.  
 — chlorphenylhydrazon 424,  
 425, 430.  
 — dimethylphenylhydrazon  
 553.  
 — diphenylhydrazon 341.  
 — methylphenylhydrazon  
 341.  
 — methyltolylhydrazon 524.  
 — naphthylhydrazon 566,  
 574.  
 — nitrilphenylhydrazon 340.  
 — nitriltolylhydrazon 524; s.  
 auch 502.  
 — nitromethylphenyl-  
 hydrazon 531.  
 — nitrophenylhydrazon 481.  
 — nitrosophenylhydrazid  
 419; Nitrophenyl-  
 hydrazon des 481.  
 — oxycarboxyphenyl-  
 hydrazon 636.  
 — phenylacetylhydrazid,  
 Phenylhydrazon des 342.  
 — phenylamidrazon 341;  
 Phenylhydrazon des 342.  
 — phenylhydrazid, Phenyl-  
 hydrazon des 341.  
 — phenylhydrazon 338.  
 — sulfophenylhydrazon 642.  
 — tolubenzylhydrazon 555.  
 — toluidid, Phenylhydrazon  
 des 340.  
 — tolylhydrazon 502, 523.  
 — trimethylbenzylhydrazon  
 560.  
 — trimethylphenylhydrazon  
 557.  
 Bromacenaphthenchinonbis-  
 phenylhydrazon 173.

*Di-* siehe auch *Bis-*

- Brom-acenaphthenchinon-phenylhydrazon 173.  
 — acetophenonphenylhydrazon 140.  
 — acetoxybenzaldehyd=acetylphenylhydrazon 238.  
 — acetoxybenzaldehyd=phenylhydrazon 189.  
 — acetoxymethylhydrazon=benzol 611.  
 — acetylphenylhydrazin 443.  
 — äthoxybenzaldehyd=phenylhydrazon 188, 192.  
 — äthoxypropionphenon=phenylhydrazon 196.  
 — äthylidenphenylhydrazin 435.  
 — allylphenylhydrazin 122.  
 — aminobenzaldehydphenylhydrazon 399.  
 — aminobenzylphenylhydrazin 654; Dibenzal=derivat 655.  
 — anilindiphenylguanidin 445.  
 — anisalphenylhydrazin 439.  
 — anisoylphenylhydrazin 446.  
 — benzalacetonphenylhydrazon 146.  
 — benzaldehydphenylhydrazon 136.  
 — benzalphenylhydrazin 436.  
 Brombenzolato-acetessigsäureäthylester 433.  
 — acetessigsäurementhyl=ester 447.  
 — cyanessigsäureäthylester 434.  
 — cyanessigsäurementhyl=ester 448.  
 — malonsäurediäthylester 448.  
 — nitroäthan 443.  
 — nitropropylen 433.  
 — oxalcrotonsäureäthylester 448.  
 — oxalcrotonsäurediäthyl=ester 448.  
 — oxalessigsäurediäthylester 448.  
 Brombenzol-sulfonylcyano=phenylhydrazin 449.  
 — sulfonylphenylhydrazin 449.  
 — thiosulfonacetessigsäure=phenylhydrazid, Phenyl=hydrazon des 389.  
 — thiosulfonsäurecarboxy=acetonylester, Phenyl=hydrazonphenylhydrazid des 389.  
 Brombenzoylphenylhydrazin 256, 444.
- Brom-benzylhydroxylamin 26.  
 — benzylphenylhydrazin 533.  
 — bromphenylhydrazono=essigsäureäthylester 444.  
 — bromphenylhydrazono=essigsäurementhyl=ester 444.  
 — butyryldiphenylhydrazin 247.  
 — butyrylhydrazobenzol 247.  
 — chlorphenylhydrazono=essigsäureäthylester 428.  
 — chlorphenylhydrazono=essigsäurementhyl=ester 428.  
 — cinnamalphenylhydrazin 437.  
 — cinnamoylphenylhydrazin 263.  
 — diacetylresorcinbisphenylhydrazon 212.  
 — dimethoxyformylbenzo=saurediphenylhydrazon 393.  
 — dimethoxyformylbenzo=sauremethylphenylhydrazon 393.  
 — dimethylhydrazobenzol 528.  
 — dinitrodioxyacetophenon=phenylhydrazon 207.  
 — dinitrohydrazobenzol 489.  
 — dioxyphenylbuttersäure=phenylhydrazid 328.  
 — fluorenonphenylhydrazon 150.  
 — formylphenylhydrazin 442.  
 — hydrazinotoluol 505, 528.  
 — hydrazobenzol 435.  
 — hydrindonphenylhydrazon 145.  
 Bromhydroxylamino-äthylidenphenylhydrazin 443.  
 — menthen 2.  
 — methylmethoäthylcyclo=hexen 2.  
 Brom-isopropylidenphenylhydrazin 435.  
 — isovaleryldiphenylhydr=azin 248.  
 — isovalerylhydrazobenzol 248.  
 — menthenon, Phenyl=hydrazon des 133.  
 — methylbenzalphenylhydrazin 528.  
 Brommethylphenyl-acetylhydrazin 505, 529.  
 — hydrazin 505, 528.  
 — semicarbazid 529.  
 — tolylhydrazin 528.  
 Brom-methylsalicylalphenylhydrazin 529.  
 — naphthochinonimidbrom=naphthylhydrazon 568.
- Bromnitro-acetoxybenz=aldehydacetylphenylhydrazon 239.  
 — acetoxybenzaldehyd=phenylhydrazon 191.  
 — acetylphenylhydrazin 488.  
 — äthylidenphenylhydrazin 443.  
 — allylidenphenylhydrazin 433.  
 — benzaldehydphenylhydrazon 138.  
 — benzalphenylhydrazin 488.  
 — benzolazophenylnitro=methan 488, 489.  
 — benzoylphenylhydrazin 488.  
 — benzylphenylhydrazin 545, 546.  
 — fluorenonphenylhydrazon 151.  
 — formylphenylhydrazin 488.  
 — nitrobenzalphenylhydrazin 488, 489.  
 — oxyhydrozimtaldehyd=phenylhydrazon 196.  
 — phenylacetylhydrazin 488.  
 — phenylbenzoylhydrazin 488.  
 — phenylformylhydrazin 488.  
 — phenylhydrazin 488.  
 — phenylhydrazonoessigsäureäthylester 465, 479.  
 — salicylaldehydacetylphenylhydrazon 239.  
 — salicylaldehydphenylhydrazon 190.  
 — salicylsäurephenylhydrazid 326.  
 Bromnitroso-anisoylphenylhydrazin 450.  
 — benzoylphenylhydrazin 449.  
 — formylphenylhydrazin 449.  
 — nitrobenzoylphenylhydr=azin 450.  
 — toluylphenylhydrazin 449.  
 Brom-nitrothionylphenylhydrazin 488.  
 — nitrozimtaldehydphenylhydrazon 144, 145.  
 — oximinoäthylphenylhydrazin 443.  
 Bromoxophenylhydrazono=buttersäure-äthylester 364.  
 — methylester 364.  
 Bromoxotolylhydrazono=buttersäure-äthylester 503, 525.  
 — methylester 503.  
 Bromoxybenzaldehyd=phenylhydrazon 193.

- Brom-oxybutylbenzaldehyd-  
 phenylhydrazon 197.  
 — oxymethylbenzaldehyd-  
 phenylhydrazon 195.  
 — phenoxyessigsäurephenyl-  
 hydrazid 321.  
 — phenoxyformylacrylsäure-  
 phenylhydrazon 391.  
 Bromphenyl-acetylhydrazin  
 443.  
 — acrosazon 442.  
 — aminobenzylhydrazin 654.  
 — apiosazon 442.  
 — arabinosazon 441.  
 — benzalaminobenzyl-  
 benzalhydrazin 655.  
 — benzalbenzylhydrazin 535.  
 — benzoylhydrazin 444.  
 — benzylhydrazin 533.  
 — bromnitrosophenyl-  
 acetylhydroxylamin 12.  
 — bromnitrosophenylhydro-  
 xylamin 12.  
 — carboxyacetonyldisulf-  
 oxyd, Phenylhydrazon-  
 phenylhydrazid des 389.  
 — dinitrophenylhydrazin 489.  
 — dithiocarbazinsäure-  
 methylester 446.  
 — erythrusosazon 440.  
 — formylhydrazin 442.  
 — glycerosazon 440.  
 — glykosazon 442.  
 — glyoxalbisphenylhydrazon  
 168.  
 — glyoxalphenylosazon 168.  
 — glyoxylsäurephenylhydr-  
 azon 350.  
 — gulosazon 442.  
 — hydrazin 432, 433, 434.  
 — hydrazindithiocarbon-  
 säuremethylester 446.  
 Bromphenylhydrazino-  
 campherylglykolsäure  
 447.  
 — essigsäure 446.  
 — isobuttersäurenitril 446.  
 Bromphenylhydrazono-brom-  
 essigsäureäthylester 444.  
 — bromessigsäurementhyl-  
 ester 444.  
 — chloroessigsäureäthylester  
 444.  
 — essigsäureäthylester 270.  
 — essigsäurementhylester  
 270.  
 — naphthalintetrahydrid  
 437.  
 Bromphenyl-hydroxylamin  
 11.  
 — isorhodoosazon 442.  
 — naphthylthiosemicarbazid  
 445, 446.  
 — nitrobenzalhydrazino-  
 essigsäure 446.  
 Bromphenyl-nitrobenzyl-  
 hydrazin 545, 546.  
 — nitrosophenylhydroxyl-  
 amin 12.  
 — rhamnosazon 442.  
 — ribosazon 441.  
 — semicarbazid 445.  
 — sorbosazon 442.  
 — toluylhydrazin 444.  
 — trinitrophenylhydrazin  
 494.  
 — triphenylcarbinhydrazin  
 581.  
 — xylosazon 441.  
 Brom-propionyl-diphenyl-  
 hydrazin 246.  
 — propionylhydrazobenzol  
 246.  
 — propiophenonphenylhydr-  
 azon 142.  
 — resodiacetophenonbis-  
 phenylhydrazon 212.  
 — salicylaldehydacetyl-  
 phenylhydrazon 238.  
 — salicylaldehydphenyl-  
 hydrazon 189.  
 — salicylalphenylhydrazin  
 432, 439.  
 — thionylphenylhydrazin  
 449.  
 — toluylphenylhydrazin 444.  
 — tolylhydrazonoessigsäure-  
 äthylester 518.  
 — tolylhydrazonoessigsäure-  
 menthylester 518.  
 — trinitrohydrazobenzol 494.  
 — zimtaldehydphenylhydr-  
 azon 144.  
 BÜLowsche Reaktion 67.  
 Butandional, Mono- und Bis-  
 phenylhydrazon des 179.  
 Butanolonal, Bisphenylhydr-  
 azon des 202.  
 Butanonol, Bisphenylhydr-  
 azon des 157.  
 Butantetracarbonsäure,  
 Tetrakisphenylhydrazid  
 der 276.  
 Butendial, Bisphenylhydr-  
 azon des 163.  
 Butyl-acrylsäurephenylhydr-  
 azid 249.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 143.  
 — hydroxylaminophenyl-  
 äthylketoxim 45.  
 Butyliden-nitrophenylhydr-  
 azin 469.  
 — phenylhydrazin 130.  
 Butylon- s. Butyryl-.  
 Butyloncyclohexenoltetron,  
 Bisphenylhydrazon des  
 229.  
 Butylphenoxyessigsäure-  
 phenylhydrazid 321.  
 Butyl-phenylhydrazinhydr-  
 oxybutylat 121.  
 — phenylketonphenylhydr-  
 azon 143.  
 — styrylketonphenylhydr-  
 azon 147.  
 Butyraldehyd-nitrophenyl-  
 hydrazon 469.  
 — phenylhydrazon 130.  
 Butyrophenonphenylhydr-  
 azon 142.  
 Butyryl- s. auch Butylon-.  
 Butyryl-ameisensäure-  
 phenylhydrazon 346.  
 — phenylhydrazin 247.  
 C.  
 Camphelylphenylsemicarb-  
 azid 288.  
 Camphenilidenacetonbrom-  
 phenylhydrazon 436.  
 Campher-bromphenylhydr-  
 azon 435.  
 — carbonsäurephenylhydr-  
 azid 349.  
 Campherchinon-bromphenyl-  
 hydrazon 438.  
 — diphenylhydrazon 166.  
 — methylphenylhydrazon  
 166.  
 — oximphenylhydrazon 165,  
 166.  
 — phenylbenzylhydrazon  
 536.  
 — phenylhydrazon 165.  
 Campheroxalsäure-äthylester-  
 phenylhydrazon 366.  
 — methylesterphenylhydr-  
 azon 366.  
 Campherphenylhydrazon 133.  
 Campherphoron, Semicarb-  
 azidsemicarbazon aus 617.  
 Campherphoron-hydroxyl-  
 amin 40.  
 — phenylhydrazon 132.  
 Camphersäure-methylester-  
 phenylhydrazid 274.  
 — phenylhydrazid 274.  
 — tolylhydrazid 518.  
 Camphersulfonsäurephenyl-  
 hydrazon 396.  
 Campherylsemicarbazid, Oxim  
 des 618.  
 Camphocarbonsäurephenyl-  
 hydrazid 349.  
 Campholsäurephenylhydrazid  
 250.  
 Camphononsäure-bromphe-  
 nylhydrazon 447.  
 — phenylhydrazon 348.  
 Camphonsäure-bromphenyl-  
 hydrazon 447.  
 — phenylhydrazon 349.

- Caproylphenylhydrazin 248.  
 Capryl- s. auch Octyl-.  
 Capryloylphenylhydrazin 249.  
 Carbäthoxyäthyliden-hydr-  
 azinbenzoesäureäthyl-  
 ester 630.  
 — hydrazinobenzophenon  
 620.  
 Carbäthoxycyanmethylen-  
 hydrazinocarbäthoxy-  
 cyanmethylenbenzoyl-  
 hydrazino-dimethyldi-  
 phenyl 591.  
 — diphenyl 587.  
 Carbäthoxymethylphenyl-  
 hydroxylamin 54.  
 Carbaminyl- s. auch Amino-  
 formyl-.  
 Carbaminyl-phenylhydroxyl-  
 amin 9.  
 — thioglykolsäuremethyl-  
 phenylhydrazid 322.  
 — thioglykolsäurephenyl-  
 hydrazid 322.  
 Carbomethoxybenzolazocyan-  
 essigsäureäthylester 627.  
 Carbonsäuren s. Monocarbon-  
 säuren, Dicarbonsäuren  
 usw.  
 Carbonyl-bismesoxalsäure-  
 äthylesternitrilnitrophe-  
 nylhydrazon 467.  
 — diphenylhydrazin 310.  
 — phenylhydrazin, Derivate  
 des 308.  
 — phenylhydrazincarbon-  
 säure, Derivate der 316.  
 Carboxyäthylidenhydrazino-  
 benzoessäure 630.  
 — benzolsulfonsäure 642.  
 — benzophenon 620.  
 — oxybenzoessäure 636.  
 — salicylsäure 636.  
 Carboxybenzolazo-acetessig-  
 säure 630.  
 — acetessigsäureäthylester  
 626.  
 — benzoylbrenztraubensäure-  
 äthylester 627.  
 — cyanessigsäureäthylester  
 627, 630.  
 — malonsäure 630, 632.  
 — malonsäurediäthylester  
 627.  
 — malonsäuredimethylester  
 627, 630, 632.  
 — nitromethan 629.  
 — nitropropylen 629.  
 Carboxy-benzylacetessigsäure-  
 äthylesterphenylhydr-  
 azon 380.  
 — methoxyhydrazobenzol  
 598.  
 — phenylglykosazon 629.  
 Carboxyphenyl-hydrazono-  
 benzoylhydrazonobutter-  
 säureäthylester 626.  
 — iminoessigsäurephenyl-  
 acetylhydrazid 338.  
 — iminoessigsäurephenyl-  
 hydrazid 337.  
 Carvacrotinaldehydphenyl-  
 hydrazon 197.  
 Carvenon, Oxaminooxim aus  
 40.  
 Carvon, Oxaminooxim aus 43.  
 Carvon-hydratphenylhydr-  
 azon 187.  
 — naphthylhydrazon 569.  
 — nitrophenylhydrazon 461,  
 470.  
 — phenylhydrazon 134.  
 Carvotanacetone, Oxamino-  
 oxim aus 41; Bisphenyl-  
 hydrazonodimethyldiiso-  
 propyldicyclohexyl aus  
 166.  
 Chinaetophenon-acetatphe-  
 nylhydrazon 207.  
 — dimethylätherphenylhydr-  
 azon 207.  
 Chinonacetylphenylhydrazon  
 237.  
 Chinonbenzoyl-naphthylhydr-  
 azon 564.  
 — phenylhydrazon 252.  
 Chinonbiscyanphenylhydr-  
 azon 284.  
 Chinonbrom-methylphenyl-  
 hydrazon 529.  
 — phenylhydrazon 432, 433,  
 438.  
 Chinoncarbäthoxyphenyl-  
 hydrazon 283.  
 Chinoncarbonsäure-bromme-  
 thylphenylhydrazon 529.  
 — chlorphenylhydrazon 424,  
 425, 430.  
 — naphthylhydrazon 567,  
 575.  
 — nitromethylphenylhydr-  
 azon 530, 531.  
 — nitrophenylhydrazon 459,  
 466, 483.  
 — phenylhydrazon 366.  
 — tolylhydrazon 503, 510,  
 525.  
 Chinon-chlorphenylhydrazon  
 422, 424, 426.  
 — dimethylphenylhydrazon  
 549.  
 — dinitrophenylhydrazon  
 491.  
 — diphenylhydrazon 576.  
 Chinonimid-nitrophenylhydr-  
 azon 462, 473.  
 — nitrostilbenylhydrazon  
 580.  
 — phenylhydrazon 166.  
 Chinonimidtolylhydrazon 514.  
 Chinonnaphthylhydrazon 563,  
 570.  
 Chinonnitro-methylphenyl-  
 hydrazon 530.  
 — phenylhydrazon 455, 462,  
 472.  
 — stilbenylhydrazon 580.  
 Chinonoximbenzoat-benzoyl-  
 phenylhydrazon 252.  
 — nitrophenylhydrazon 473.  
 Chinonoxim-benzoylphenyl-  
 hydrazon 252.  
 — dinitrophenylhydrazon  
 491.  
 — nitrophenylhydrazon 455.  
 Chinonphenyl-hydrazon 166.  
 — hydrazonbenzalhydrazon  
 167.  
 Chinonsulfohydrazon-phenyl-  
 hydrazon 167.  
 — tolylhydrazon 514.  
 Chinonsulfonsäure-benzol-  
 sulfimidnitrophenylhydr-  
 azon 485.  
 — phenylhydrazon 396.  
 Chinontolyl-hydrazon 498,  
 507, 514.  
 — hydrazonbenzalhydrazon  
 514.  
 Chinon-tribromphenylhydr-  
 azon 451.  
 — trimethylphenylhydrazon  
 556.  
 — xenylhydrazon 576.  
 Chinonyl-acrylsäurephenyl-  
 hydrazon 368.  
 — propionsäurephenylhydr-  
 azon 366.  
 Chlor-acetophenonphenyl-  
 hydrazon 140.  
 — acetoxymethylhydrazo-  
 benzol 607.  
 Chloracetyl-anilinopentadien-  
 al, Phenylhydrazon des  
 399.  
 — phenylhydrazin 243, 427.  
 Chloral-acetophenonphenyl-  
 hydrazon 197.  
 — aminophenylguanidin 280.  
 Chlorallylphenylthiosemicarb-  
 azid 295.  
 Chloraltolubenzylylhydrazon  
 554.  
 Chloramino-äthylidenphenyl-  
 hydrazin 427.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 399.  
 — benzylylphenylhydrazin 654;  
 Dibenzalderivat 655.  
 Chloraminochinonimid-dime-  
 thylphenylhydrazon 551.  
 — tolylhydrazon 527.  
 Chloranilinobenzalphenyl-  
 hydrazin 256.

- Chloranilino-diphenylguanidin 429.  
 — formyloxymethylhydr= azobenzol 608.  
 — pentadienal, Phenylhydr= azon des 163.  
 Chlor-anisaldehydphenyl= hydrazon 193.  
 — benzalacetophenylhydr= azon 145.  
 Chlorbenzaldehyd-acetylchlor= benzylhydrazon 544.  
 — chlorbenzylacetylhydrazon 544.  
 — chlorbenzylhydrazon 544.  
 — nitrosochlorbenzylhydr= azon 544.  
 — phenylhydrazon 136.  
 Chlorbenzal-desoxybenzoin= phenylhydrazon 154.  
 — phenylhydrazin 259, 424, 426.  
 Chlorbenzolzaoacetessigsäure-äthylester 424, 425, 430.  
 — menthylester 430.  
 Chlorbenzolzazonitro-äthan 423, 428.  
 — propylen 428.  
 Chlorbenzol-sulfonylcyan= phenylhydrazin 430.  
 — thiosulfonacetessigsäure= phenylhydrazid, Phenyl= hydrazon des 389.  
 — thiosulfonsäurecarboxy= acetonylester, Phenyl= hydrazonphenylhydrazid des 389.  
 Chlorbenzophenon-diphenyl= hydrazon 148.  
 — phenylhydrazon 148.  
 Chlorbenzoyloxy-hydrazoben= zol 602.  
 — methylacetylhydrazoben= zol 610.  
 — methylhydrazobenzol 608.  
 — naphthochinonbenzoyl= phenylhydrazon 254.  
 Chlorbenzoylphenylhydrazin 423, 428.  
 Chlorbenzyl-hydrazin 544.  
 — hydroxylamin 25, 26.  
 Chlor-bisphenylhydrazono= amylencarbonsäure 366.  
 — brenztraubensäurephenyl= hydrazon 341.  
 — bromphenylhydrazono= essigsäureäthylester 444.  
 Chlorchinon-benzoylphenyl= hydrazon 252.  
 — imidchlorphenylhydrazon 423, 424.  
 Chlorchlor-benzalacetophe= nonphenylhydrazon 151.  
 — phenylhydrazonoessig= säureäthylester 428.  
 Chlorerotonsäure, Phenyl= hydrazid der 249.  
 Chlorcyandesoxybenzoin= bromphenylhydrazon 447.  
 — diphenylhydrazon 356.  
 — phenylhydrazon 356.  
 Chlordesoxybenzoincarbon= säure-nitrilbromphenyl= hydrazon 447.  
 — nitrildiphenylhydrazon 356.  
 — nitrilphenylhydrazon 356.  
 — phenylhydrazon 356.  
 Chlor-dimethylaminobenzalde= hydphenylhydrazon 401.  
 — dinitrohydrazobenzol 489.  
 — dioxybenzaldehydphenyl= hydrazon 204.  
 — fluorenophenylhydrazon 150.  
 — formylphenylhydrazin 427.  
 Chlorglyoxal-osazon 338.  
 — phenylhydrazon 338.  
 Chlor-hexendionsäure, Bis= phenylhydrazon der 366.  
 — hydrazinobenzolsulfon= säure 639.  
 — hydrazobenzol 426.  
 — hydrindonphenylhydr= azon 145.  
 Chlorhydroxylamino-äthy= lidenphenylhydrazin 427.  
 — methylenphenylhydrazin 423.  
 — oxychinonoxim 52.  
 Chlor-iminoäthylphenylhydr= azin 427.  
 — indonylmalonsäuredi= äthylesterphenylhydr= azon 381.  
 — isocrotonsäure, Phenyl= hydrazid der 249.  
 — isonitrosoacetophenyl= hydrazon 340.  
 — isopropylidenphenylhydr= azin 426.  
 — menthenon, Phenylhydr= azon des 133.  
 — methoxyacetoxyallylhydr= azobenzol 615.  
 Chlormethyl-anilinopenta= dienal, Phenylhydrazon des 399.  
 — glyoxalosazon 342.  
 — glyoxalphenylhydrazon 342.  
 Chlornitro-äthylidenphenyl= hydrazin 423, 428.  
 — allylidenphenylhydrazin 428.  
 — aminochinonimidchlor= phenylhydrazon 430.  
 Chlornitro-benzalacetone= phenylhydrazon 146.  
 — benzaldehydphenylhydr= azon 138.  
 — benzolazobenzylcyanid 487, 488.  
 — benzolazophenylnitro= methan 487.  
 — dimethylaminobenzalde= hydphenylhydrazon 401.  
 — dimethylhydrazobenzol 552.  
 — hydrazobenzol 487.  
 — hydroxylaminotoluol 14.  
 — methylphenylhydroxyl= amin 14.  
 — nitrobenzalphenylhydr= azin 487.  
 — oxybenzalacetophenyl= hydrazon 197.  
 — oxyhydrozimtaldehyd= phenylhydrazon 196.  
 — phenyldimethylphenyl= hydrazin 552.  
 — phenylhydrazonoessig= säureäthylester 465.  
 — phenylhydroxylamin 12.  
 — phenyltrimethylphenyl= hydrazin 555.  
 — trimethylhydrazobenzol 555.  
 — zimtaldehydphenylhydr= azon 144.  
 Chloroximino-äthylphenyl= hydrazin 427.  
 — methylphenylhydrazin 423.  
 Chloroxodiphenylnitro= phenylbutan, Phenyl= hydrazon des 153.  
 Chloroxophenylhydrazono= buttersäure-äthylester 364.  
 — methylester 364.  
 Chloroxotolyldiazono= buttersäure-äthylester 503, 525.  
 — methylester 502, 525.  
 Chloroxy-hydroxylamino= chinonoxim 52.  
 — naphthochinonbenzoyl= phenylhydrazon 254.  
 — propionaldehydbrom= phenylhydrazon 439.  
 Chlorphenacetylphenylhydr= azin 262.  
 Chlorphenyl-acetamidrazon 427.  
 — acetylhydrazin 427.  
 — aminobenzylhydrazin 654.  
 — benzalaminobenzylbenzal= hydrazin 655.  
 — benzoylhydrazin 423, 428.

- Chlorphenyl-carboxyacetonyl-  
 disulfoxyd, Phenylhydr-  
 azonphenylhydrazid des  
 389.  
 — dinitrophenylhydrazin  
 489.  
 — formylhydrazin 427.  
 — hydrazin 422, 424, 425.  
 — hydrazinsulfonsäure 639.  
 Chlorphenylhydrazono-acet-  
 aldehyd 338.  
 — acetaldehydphenylhydr-  
 azon 338.  
 — acetone 342.  
 — acetonphenylhydrazon  
 342.  
 — aminoessigsäureäthylester  
 428.  
 — bromessigsäureäthylester  
 428.  
 — bromessigsäurementhyl-  
 ester 428.  
 — chloressigsäureäthylester  
 428.  
 — essigsäureäthylester 270.  
 — indenylmalonsäurediäthyl-  
 ester 381.  
 Chlorphenyl- hydroxylamin  
 10.  
 — iminobenzylphenylhydr-  
 azin 256.  
 — semicarbazid 423, 425.  
 429.  
 — thiosemicarbazid 429.  
 — tolylthiosemicarbazid 519,  
 521.  
 — trinitrophenylhydrazin  
 493, 494.  
 — triphenylcarbinhydrazin  
 581.  
 Chlor-propiophenonphenyl-  
 hydrazon 142.  
 — resorcyaldehydphenyl-  
 hydrazon 204.  
 — salicylaldehydphenyl-  
 hydrazon 189.  
 — salicylalphenylhydrazin  
 423, 424, 427.  
 — thionylphenylhydrazin  
 430.  
 — tolylhydrazonoessigsäure-  
 äthylester 500, 518.  
 — trinitrohydrazobenzol 493,  
 494.  
 — zimaldehydphenyl-  
 hydrazon 144.  
 Cinnamal-acetonphenyl-  
 hydrazon 147.  
 — acetophenon, Oxamino-  
 oxim aus 48.  
 — acetophenonphenyl-  
 hydrazon 152.  
 — allyltolylhydrazin 513.  
 — bromphenylhydrazin 437.  
 Cinnamal-dicyanphenylhydr-  
 azin 270.  
 — dinitrophenylhydrazin  
 491.  
 — lävulinsäure, Oxamino-  
 oxim aus 63.  
 — naphthylhydrazin 563,  
 570.  
 — nitrophenylhydrazin 455,  
 462, 471.  
 — oxamidsäurenitrilphenyl-  
 hydrazon 270.  
 — phenylhydrazin 144.  
 — tolylhydrazin 497, 507,  
 513.  
 Cinnamalnitrin-äthoxy-  
 phenylhydrazin 596.  
 — phenylhydrazin 495.  
 Cinnamoyl-ameisensäure,  
 Phenylhydrazon der 355.  
 — diphenylhydrazin 263.  
 — phenylhydrazin 263.  
 Cinnamylphenylhydrazin 560.  
 Citraconsäureanilidphenyl-  
 hydrazid 274.  
 Citral-guanylphenylhydrazon  
 281.  
 — naphthylhydrazon 569.  
 Citryliden-aminophenyl-  
 guanidin 281.  
 — naphthylhydrazin 569.  
 Crotonoylphenylhydrazin  
 249.  
 Crotylidenacetonphenyl-  
 hydrazon 132.  
 Cuminal-dicyanphenyl-  
 hydrazin 270.  
 — diphenylhydrazin 143.  
 — naphthylhydrazin 563,  
 570.  
 — oxamidsäurenitrilphenyl-  
 hydrazon 270.  
 — phenylbenzylhydrazin 535.  
 — phenylhydrazin 142.  
 — tolylhydrazin 497, 507,  
 513.  
 Cuminil-osazon 175.  
 — phenylosazon 175.  
 Cuminol-diphenylhydrazon  
 143.  
 — naphthylhydrazon 563,  
 570.  
 — phenylbenzylhydrazon  
 535.  
 — phenylhydrazon 142.  
 — tolylhydrazon 497, 507,  
 513.  
 Cuminoylphenylhydrazin 263.  
 Cyanacetophenyl-benzyl-  
 hydrazon 543.  
 — hydrazon 344.  
 Cyanacetophenon-diphenyl-  
 hydrazon 352.  
 — phenylhydrazon 352.  
 Cyan-amidrazon 266.  
 — benzaldehydphenyl-  
 hydrazon 352.  
 — brenztraubensäureäthyl-  
 esterphenylhydrazon 375.  
 — cyclopentanon, Phenyl-  
 hydrazon des 348.  
 — desoxybenzoïnphenyl-  
 hydrazon 355.  
 — dihydrocarvonphenyl-  
 hydrazon 349.  
 — diphenylhydrazin 304.  
 — formaldehydphenyl-  
 hydrazon 337.  
 — glyoxalbisphenylhydrazon  
 358.  
 — hydrindonphenylhydrazon  
 355.  
 — phenylhydrazin 268, 277,  
 290, 624.  
 — phenylhydroxylamin 9.  
 — propiophenonphenyl-  
 hydrazon 354.  
 — tolylhydrazin 509.  
 Cyclobutandioxalylsäurebis-  
 phenylhydrazid 386.  
 Cyclohexan-carbonsäure-  
 phenylhydrazid 249.  
 — dion, Mono- und Bisphe-  
 nylhydrazon des 164.  
 — hexon, Trisphenylhydr-  
 azon 184; Trisbrom-  
 phenylhydrazon 438;  
 Bisphenylhydrazonnitro-  
 phenylhydrazon 463.  
 Cyclohexanon, Phenylhydr-  
 azon 132; Nitrophenyl-  
 hydrazon 455, 461, 469;  
 Dinitrophenylhydrazon  
 491; Pikrylhydrazon 495.  
 Cyclohexanon-carbonsäure,  
 Phenylhydrazon der 348.  
 — dioxim 36.  
 Cyclohexan-pentol, Bisphe-  
 nylhydrazon eines Cyclo-  
 hexantrioldions aus 219.  
 — trioldion, Bisphenylhydr-  
 azon des 219.  
 — trion, Dioxim 36; Trioxim  
 34; Bis- und Trisphenyl-  
 hydrazon 180; Tolyl-  
 hydrazon 514.  
 — trioxim 34.  
 Cyclo-hexenolon, Phenyl-  
 hydrazon des 187.  
 — hexenoltetron, Bisphenyl-  
 hydrazon 220; Bisnitro-  
 phenylhydrazon 464;  
 Bistolylhydrazon 515;  
 Bisdimethylphenylhydr-  
 azon 552.  
 — hexenon, Oxaminoxim  
 aus 39.

- Cyclo-hexentetron, Oxim-phenylhydrazon und Bis-phenylhydrazon 183; Diimidphenylhydrazontolylhydrazon 515; Oximtri-methylphenylhydrazon 556.
- pentadienon, Phenylhydrazon des 133.
- Cyclopentan-dion, Mono- und Bisphenylhydrazon des 164.
- diondicarbonsäurediäthylester, Bisphenylhydrazon des 385.
- diontricarbonsäuretriäthylester, Bisphenylhydrazon des 388.
- Cyclopentanon, Phenylhydrazon des 132.
- Cyclopentanon-carbonsäureäthylester, Phenylhydrazon des 348.
- carbonsäurenitril, Phenylhydrazon des 348.
- dicarbonsäurediäthylester, Phenylhydrazon des 379.
- Cyclo-pentantrion, Phenylhydrazon des 180.
- pentenylphenylhydrazin 122.
- D.**
- Dehydro-anisalphenylhydrazon 326.
- benzalphenylhydrazon 259.
- cinnamalphenylhydrazon 263.
- cuminalphenylhydrazon 263.
- nitrobenzalphenylhydrazon 260.
- oxybenzalphenylhydrazon 326.
- Desoxybenzoin-carbonsäurenitrilphenylhydrazon 355.
- carbonsäurephenylhydrazon 355.
- phenylhydrazon 149.
- Desylaminphenylhydrazon 403.
- Desylidenhydrazinobenzoesäure 625, 631.
- Di- s. auch Bis-.
- Diacet- s. auch Diacetyl-.
- Diacetbernsteinsäurediäthylesterbisphenylhydrazon 385.
- Diacetonallylthioharnstoff, Phenylhydrazon des 398.
- Diaceton-hydroxylamin-phenylhydrazon 410.
- phenylthioharnstoff, Phenylhydrazon des 398.
- Diacetoxybenzil-bisacetyl-bromphenylhydrazon 443.
- bisacetylphenylhydrazon 240.
- bisacetyltolylhydrazon 516.
- bisbromphenylacetylhydrazon 443.
- bromphenylhydrazon-acetyl-bromphenylhydrazon 443.
- bromphenylhydrazon-bromphenylacetylhydrazon 443.
- phenylhydrazonacetylphenylhydrazon 240.
- Diacetoxyphehylhydrazino-naphthalin 615.
- Diacetyl- s. auch Diacet-.
- Diacetyl-adipinsäurediäthylesterbisphenylhydrazon 385.
- äthoxyphenylhydrazin 599.
- benzhydrylhydrazin 578.
- benzylhydroxylamin 22.
- benzylphenylhydrazin 539.
- Diacetyl-bis-chlorbenzylhydrazin 544.
- dimethylbenzylhydrazin 558.
- nitrobenzylhydrazin 546.
- nitrophenylhydrazin 478.
- oxyphenylhydrazon 599.
- phenylhydrazon 159.
- tolylhydrazon 498, 514.
- Diacetyl-carbonsäurebisphenylhydrazon 365.
- cyanphenylhydrazin 626.
- dibenzylhydrazin 539.
- dibromacetoxybenzylphenylhydrazin 606.
- dibromoxybenzylphenylhydrazin 606.
- diphenylbisphenylhydrazon 175.
- diphenylhydrazin 246.
- ditolubenzylhydrazin 554.
- heptanbisnitrophenylhydrazin 472.
- hydrazinobenzonitril 626.
- hydrazinophenetol 599.
- hydrazobenzol 246.
- Diacetylhydroxylamino-hydrozimtsäure 55.
- phenylpropionsäure 55.
- tolylpropionsäure 56.
- Diacetyl-methylphenylhydrazin 246.
- naphthylendihydrazin 584.
- nitrophenylhydrazin 458, 465, 478.
- nitrophenylhydrazon 472.
- osazon 159.
- oxalylbisphenylhydrazin 269.
- Diacetyloxim-acetatchlorphenylhydrazon 422.
- acetatphenylhydrazon 159.
- benzylätherphenylhydrazon 158.
- bromphenylhydrazon 437.
- chlorphenylhydrazon 422, 426.
- methylätherphenylhydrazon 158.
- methylphenylhydrazon 159.
- naphthylhydrazon 570.
- phenylbenzylhydrazon 536.
- phenylhydrazon 158.
- tolylhydrazon 497, 514.
- Diacetyloxyphenylhydrazon 599.
- Diacetylphenyl-benzylhydrazin 539.
- dibromacetoxybenzylhydrazin 606.
- dibromoxybenzylhydrazin 606.
- diphenylhydrazin 577.
- hydrazin 245.
- hydrazon 158.
- hydrazonsemicarbazon 159.
- osazon 159.
- tolylhydrazin 516.
- xenylhydrazin 577.
- Diacetyl-phloroglucindi-methylätherphenylhydrazon 220.
- propionsäureäthylesterbisphenylhydrazon 365.
- pyrogallolbisphenylhydrazon 220.
- Diacetylresorcin-bisbromphenylhydrazon 440.
- bisphenylhydrazon 212.
- methylätherbisphenylhydrazon 212.
- phenylhydrazon 211.
- Diacetyl-succinylbisphenylhydrazin 272, 273.
- tolylhydrazon 497, 514.
- tolylosazon 498, 514.
- tribromphenylhydrazin 452.
- Diäthoxyacetophenonphenylhydrazon 206.

*Di- siehe auch Bis-*



- Diäthoxy-benzophenon=phenylhydrazon 209.  
 — hydrazobenzol 593, 596, 599.  
 Diäthylamino-acetonphenylhydrazon 398.  
 — benzaldehydphenylbenzylhydrazon 543.  
 — benzaldehydphenylhydrazon 400.  
 — benzophenonphenylhydrazon 403.  
 Diäthyl-benzoylphenylhydrazin 258.  
 — diphenylenbismesoxal-säureäthylesternitrilhydrazon 587.  
 Diäthylentriphenylhydrazin 114.  
 Diäthylformylphenylhydrazin 234.  
 Diäthylketon-methylphenylhydrazon 130.  
 — nitrophenylhydrazon 454, 461, 469.  
 — phenylhydrazon 130.  
 Diäthylloxaleessigsäurediäthylesterphenylhydrazon 378.  
 Diäthylphenyl-benzoylhydrazin 258.  
 — carbohydrazidcarbonsäureäthylester 312.  
 — formylhydrazin 234.  
 — hydrazin 120, 121.  
 — hydrazoniumhydroxyd 120.  
 Diamidrazon 268.  
 Diamine, Hydroxylaminoderivate der 64.  
 Diamino-benzophenonphenylhydrazon 403.  
 — dimethylhydrazobenzol 653, 656.  
 — hydrazobenzol 651, 653.  
 — hydrazobenzoldisulfonsäure 658.  
 Diamylketonphenylhydrazon 131.  
 Dianilino-dithiobiuret 298.  
 — guanidin 293.  
 Dianisoylphenylhydroxylamin 10.  
 Dibenzalaceton, Oxaminoxim aus 48.  
 Dibenzal-acetonphenylhydrazon 152.  
 — naphthylendihydrazin 584.  
 — phenylendihydrazin 583.  
 Dibenzhydryl-acetylhydrazin 578.  
 — benzoylhydrazin 578.  
 — hydrazin 578.  
 Dibenzolsulfonyl-äthylphenylhydrazin 415.  
 — methylphenylhydrazin 415.  
 — oxybenzolsulfonylmethylaminoacetophenonnitrophenylhydrazon 486.  
 — phenylhydrazin 415.  
 Dibenzoyläthylenbisphenylbenzylhydrazon 536.  
 — hydrazon 176.  
 Dibenzoyl-anisylhydroxylamin 37.  
 — benzhydrylhydrazin 578.  
 — benzolbisphenylhydrazon 177.  
 Dibenzoylbenzyl-hydrazin 540.  
 — hydroxylamin 24.  
 — phenylhydrazin 540.  
 Dibenzoyl-bischlorbenzylhydrazin 544.  
 — cyanphenylhydrazin 626.  
 — dibenzylhydrazin 540.  
 — diphenylhydrazin 261.  
 — hydrazinobenzonitril 626.  
 — hydrazobenzol 261, 620.  
 — hydrochinonbisphenylhydrazon 215.  
 Dibenzoylhydroxylamino-hydrozimtsäure 55.  
 — phenylpropionsäure 55.  
 Dibenzoyl-methylphenylhydrazin 261.  
 — naphthylhydrazin 565, 572.  
 — nitrophenylhydrazin 465.  
 Dibenzoyloxy-benzaldehydphenylhydrazon 205.  
 — benzoylmethylaminoäthylphenanthrenchinonphenylhydrazon 405.  
 — methylbenzoylaminoäthylphenanthrenchinonphenylhydrazon 405.  
 Dibenzoylphenyl-benzylhydrazin 540.  
 — hydrazin 261.  
 — hydroxylamin 8.  
 Dibenzoyl-resorcinbisphenylhydrazon 214.  
 — styrolphenylhydrazon 177.  
 — styrolphenylhydrazonacetylphenylhydrazon 237.  
 — toluenzylhydrazin 554.  
 — tolylhydrazin 517.  
 Dibenzyl-acetylhydroxylamin 22.  
 — aminophenylnitrophenylisosemicarbazid 480.  
 — anilinoformylhydroxylamin 24.  
 Dibenzyl-benzalhydrazin 535.  
 — benzoylhydrazin 540.  
 — benzoylhydroxylamin 23, 24.  
 — diacetylhydrazin 539.  
 — dibenzoylhydrazin 540.  
 — hydrazin 533, 534.  
 — hydrazobenzol 534, 577.  
 — hydroxylamin 19, 21.  
 — ketonphenylhydrazon 149.  
 Dibromacetoxylbenzaldehyd-acetylphenylhydrazon 238.  
 — phenylhydrazon 190.  
 Dibromacetoxylbenzyl-diacetylphenylhydrazin 606.  
 — formylacetylphenylhydrazin 605.  
 — propionylphenylhydrazin 606.  
 Dibrom-acetylphenylhydrazin 450.  
 — benzolazocyanessigsäureäthylester 450.  
 — benzophenonphenylhydrazon 148.  
 — benzoyloxybenzaldehydphenylhydrazon 190.  
 Dibrombenzoyloxybenzyl-acetylphenylhydrazin 605.  
 — formylphenylhydrazin 604.  
 — propionylphenylhydrazin 606.  
 Dibrombutandional, Bisphenylhydrazon des 179.  
 Dibrom-diacetoxylbenzylphenylhydrazonacetylphenylhydrazon 241.  
 — diäthoxybenzophenonphenylhydrazon 209.  
 — dioxyacetophenonphenylhydrazon 206.  
 Dibromdioxybenzil-bisphenylhydrazon 213.  
 — osazon 213.  
 Dibrom-fluorennonphenylhydrazon 150.  
 — gallussäurephenylhydrazid 329.  
 — hydrazinobenzolsulfonsäure 639.  
 — hydrazobenzol 432, 433, 435.  
 Dibromhydroxylamino-methan 1.  
 — methylmethoxyäthylcyclohexan 1.  
 Dibrom-maleinaldehydsäurephenylhydrazon 348.  
 — methylpentanondial, Trisphenylhydrazon des 179.

- Dibrom-oxobisphenylhydr-  
 azonobutan 179.  
 — oxotolyhydrazonobutter-  
 säureäthylester 525.  
 Dibromoxy-äthoxybenzo-  
 phenonphenylhydrazon  
 209.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 193.  
 — benzophenonphenylhydr-  
 azon 199.  
 Dibromoxybenzyl-acetylphe-  
 nylhydrazin 605.  
 — benzoylphenylhydrazin  
 606, 607.  
 — diacetylphenylhydrazin  
 606.  
 — formylphenylhydrazin 604.  
 — önanthoylphenylhydrazin  
 606.  
 — phenylhydrazin 604.  
 — propionylphenylhydrazin  
 606.  
 Dibromphenyl-acetylhydrazin  
 450.  
 — äthylhydroxylaminophe-  
 nyläthylketoxim 47.  
 — hydrazin 450, 451.  
 — hydrazinsulfonsäure 639.  
 Dibrompropionyloxybenzyl-  
 acetylphenylhydrazin 605.  
 Dibromsalicylaldehyd-acetyl-  
 phenylhydrazon 238.  
 — benzoylphenylhydrazon  
 254.  
 — phenylhydrazon 190.  
 Dibrom-thionylphenylhydr-  
 azin 450.  
 — trisphenylhydrazono-  
 methylpentan 179.  
 Dibutyl-chinonphenylhydr-  
 azon 167.  
 — phenylhydrazoniumhydr-  
 oxyd 121.  
 Dibutyl-bisphenylhydrazon  
 162.  
 — phenylsazon 162.  
 Dicampherphenylhydrazon  
 170.  
 Dicampherilydenhydrazin,  
 Bisphenylhydrazon des  
 166.  
 Dicampherilsäurebisphenyl-  
 hydrazon 387.  
 Dicamphochinonphenylhydr-  
 azon 172.  
 Dicarbäthoxydiphenylenbis-  
 mesoxalsäurediäthylester-  
 hydrazon 636.  
 Dicarbonsäuren, Hydroxyl-  
 aminoderivate der 57.  
 Dicarvelonbisphenylhydrazon  
 170.  
 Dichloraminobenzaldehyd-  
 nitrophenylhydrazon 486.  
 — phenylhydrazon 399.  
 Dichlor-aminochinonimid-  
 nitrophenylhydrazon  
 486; s. auch 460.  
 — anilindiphenylguanidin  
 431.  
 — azidobenzaldehydnitro-  
 phenylhydrazon 471.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 136.  
 Dichlorbenzyl-bisphenylhydr-  
 azon 174.  
 — osazon 174.  
 — phenylhydrazon 174.  
 Dichlor-benzolazonitroäthan  
 431.  
 — benzoylphenylhydrazin  
 431.  
 — bisoxymethylhydrazoben-  
 zol 611.  
 — butandional, Bisphenyl-  
 hydrazon des 179.  
 — chalkonphenylhydrazon  
 151.  
 — chinonimiddichlorphenyl-  
 hydrazon 431.  
 — cyclopentandion, Bisphe-  
 nylhydrazon des 164.  
 Dichlordimethylamino-benzo-  
 phenoncarbonsäurephe-  
 nylhydrazid 409.  
 — benzoylbenzoesäurephe-  
 nylhydrazid 409.  
 Dichlor-dinitrodibenzalace-  
 tonphenylhydrazon 152.  
 — fluorenophenylhydrazon/  
 150.  
 — hydrazinobenzolsulfon-  
 säure 643.  
 — hydrazobenzol 422, 424,  
 426.  
 Dichlorhydroxylamino-äthyl-  
 lidenphenylhydrazin 430.  
 — toluol 14.  
 Dichlor-methylphenylhydr-  
 oxylamin 14.  
 — nitroäthylidenphenylhydr-  
 azin 431.  
 — nitrobenzaldehydphenyl-  
 hydrazon 138.  
 — oximinoäthylphenylhydr-  
 azin 430.  
 — oxobisphenylhydrazono-  
 butan 179.  
 — oxybenzophenonphenyl-  
 hydrazon 198.  
 — phenylbenzoylhydrazin  
 431.  
 — phenylhydrazin 431.  
 Dichlor-phenylhydrazin-  
 sulfonsäure 643.  
 — salicylaldehydphenylhydr-  
 azon 189.  
 Dicinnamalacetonphenylhydr-  
 azon 153.  
 Dicyan-benzoylessigester,  
 Phenylhydrazon des 387.  
 — phenylhydrazin 266.  
 Didesoxybenzoinbisphenyl-  
 hydrazon 178.  
 Diformyl-phenylhydrazin 236.  
 — succinylbisphenylhydrazin  
 272.  
 Digallacylbisphenylhydrazon  
 232.  
 Diguanylphenylendihydrazin  
 583.  
 Dihalogenaminochinonimid-  
 nitrophenylhydrazon  
 460; s. auch 486.  
 Dihexylketonphenylhydrazon  
 131.  
 Dihydrazine 582.  
 Dihydrazino-anthrachinon  
 621.  
 — dimethyldiphenyl 590.  
 — dimethyldiphenyldisulfon-  
 säure 648.  
 — dioxydiphenyl 617.  
 — diphenyl 584, 585.  
 Dihydrazinodiphenyl-dicar-  
 bonsäure 635.  
 — disulfonsäure 647.  
 — methan 588.  
 — sulfid 602.  
 Dihydrazino-naphthalin 583,  
 584.  
 — stilbendisulfonsäure 648.  
 Dihydro-benzaldehydphenyl-  
 hydrazon 134.  
 — resorcinphenylhydrazon  
 164.  
 Dihydroxylamine 34.  
 Diisoamyphenyl-hydrazo-  
 niumjodid 121.  
 — thiosemicarbazid 295.  
 Diisobutylphenylhydrazin  
 247.  
 Diisonitrosoaceton-methyl-  
 phenylhydrazon 178.  
 — phenylhydrazon 178.  
 Diisopropyl-benzilbisphenyl-  
 hydrazon 175.  
 — hydrazobenzoldicarbon-  
 säure 634.  
 Diiso-propyldennaphtylen-  
 dihydrazin 583.  
 — propylketonphenylhydr-  
 azon 131.  
 — valerylbisphenylhydrazon  
 163.  
 — valerylphenylsazon 163.

- Dijod-benzalphenylhydrazin 454.  
 -- hydrazinobenzolsulfon-  
 säure 638, 643.  
 -- hydrazobenzol 453.  
 -- oxybenzaldehydphenyl-  
 hydrazon 193.  
 -- phenylhydrazin 454.  
 -- phenylhydrazinsulfon-  
 säure 638, 643.  
 -- salicylaldehydphenylhydr-  
 azon 190.
- Diketo-acetylhydrindenphe-  
 nylhydrazon 181.  
 --- benzolazohydrinden 181.  
 --- benzolazooktahydrophen-  
 anthren 182.  
 --- benzoylhydrindentriss-  
 phenylhydrazon 182.  
 --- cyanhydrindencarbon-  
 säureäthylesterbisphenyl-  
 hydrazon 387.  
 --- dimethylhydrindenbisphe-  
 nylhydrazon 172.
- Diketohydrinden-bisphenyl-  
 hydrazon 171.  
 --- phenylhydrazon 171.
- Diketo-methylhydrindenphe-  
 nylhydrazon 171.  
 --- phenylhydrindenphenyl-  
 hydrazon 176.  
 --- tolylhydrindenphenyl-  
 hydrazon 176.
- Diketoxylylenhydrinden-bis-  
 phenylhydrazon 177.  
 --- phenylhydrazon 177.
- Dimethoxyacetophenon-nitro-  
 phenylhydrazon 476.  
 --- phenylhydrazon 207.
- Dimethoxy-benzaldehydphe-  
 nylhydrazon 205.  
 --- benzilbisphenylhydrazon  
 213.  
 --- benzolazobenzoylacetophe-  
 non 221.  
 --- benzolazodibenzoylmethan  
 221.  
 --- benzophenonphenylhydr-  
 azon 208, 209.
- Dimethoxybenzoyl- s. auch  
 Veratroyl-.
- Dimethoxybis-äthoxalylcar-  
 bäthoxymethylenhydr-  
 azinodiphenyl 616.  
 --- carbäthoxycyanmethylen-  
 hydrazinodiphenyl 616.  
 --- carbomethoxycyanmethy-  
 lenhydrazinodiphenyl  
 616.  
 --- diacetylmethylenhydr-  
 azinodiphenyl 615.  
 --- dicarbäthoxymethylen-  
 hydrazinodiphenyl 615.
- Dimethoxybis-dicarbo-  
 methoxymethylenhydr-  
 azinodiphenyl 615.  
 --- methylidiacetylmethylen-  
 hydrazinodiphenyl 615.  
 --- sulfohydrazinodiphenyl  
 616.
- Dimethoxydiacetoxybenzil-  
 bromphenylhydrazon-  
 acetylbromphenylhydr-  
 azon 443.  
 --- bromphenylhydrazon-  
 bromphenylacetylhydr-  
 azon 443.  
 --- nitrophenylhydrazonace-  
 tylnitrophenylhydrazon  
 478.  
 --- nitrophenylhydrazonnitro-  
 phenylacetylhydrazon  
 478.
- Dimethoxydiphenylbisazo-  
 acetylaceton 615.
- Dimethoxydiphenylbisazo-  
 malonsäure-äthylester-  
 nitril 616.  
 --- diäthylester 615.  
 --- dimethylester 615.  
 --- methylesternitril 616.
- Dimethoxy-diphenylbisazo-  
 oxalesigsäurediäthyl-  
 ester 616.  
 --- diphenylenbisbisdimethyl-  
 aminobenzhydrylnaph-  
 thochinonhydrazon 616.
- Dimethoxydiphenylenbismes-  
 oxalsäure-äthylester-  
 nitrilhydrazon 616.  
 --- diäthylesterhydrazon 615.  
 --- dimethylesterhydrazon  
 615.  
 --- methylesternitrilhydrazon  
 616.
- Dimethoxy-diphenylendi-  
 hydrazindisulfonsäure  
 616.  
 --- formylbenzoesäureanilid.  
 Phenylhydrazon des 392.  
 --- formylbenzoesäurediphe-  
 nylhydrazon 393.  
 --- hydrazobenzol 592.  
 --- methylbenzaldehydphe-  
 nylhydrazon 207.  
 --- palmitophenonphenyl-  
 hydrazon 207.  
 --- phenylglyoxylsäurephenyl-  
 hydrazon 392.
- Dimethyl-acetessigsäure-  
 methylesterbromphenyl-  
 hydrazon 447.  
 --- acetophenonphenylhydr-  
 azon 143.  
 --- acetylphenylhydrazin 244.
- Dimethylacetylphenylhydr-  
 azinoacetylphenylen-  
 diamin 319.
- Dimethyläthylbrenztrauben-  
 säurephenylhydrazon  
 347.
- Dimethylamino-acetonphenyl-  
 hydrazon 398.  
 --- acetophenonphenylhydr-  
 azon 402.  
 --- benzalacetophenylhydr-  
 azon 403.  
 --- benzalacetophenonphenyl-  
 hydrazon 404.
- Dimethylaminobenzaldehyd-  
 bromphenylhydrazon 449.  
 --- dichlorphenylhydrazon  
 431.  
 --- nitrophenylhydrazon 485.  
 --- phenylhydrazon 400.
- Dimethylamino-benzophenon-  
 phenylhydrazon 403.  
 --- benzoyldiäthylaminoben-  
 zoylbenzol, Phenylhydr-  
 azon des 405.  
 --- chalkonphenylhydrazon  
 404.
- Dimethylaminochinon-dime-  
 thylphenylhydrazon 551.  
 --- naphthylhydrazon 568,  
 575.  
 --- phenylhydrazon 404.  
 --- tolylhydrazon 504, 527.
- Dimethylbenzal-benzylhydr-  
 azin 558.  
 --- cyclohexenon, Phenylhydr-  
 azon des 148.
- Dimethylbenzaldehyd-acetyl-  
 dimethylbenzylhydrazon  
 558.  
 --- benzoyldimethylbenzyl-  
 hydrazon 558.
- Dimethylbenzaldehyddime-  
 thylbenzyl-acetylhydr-  
 azon 558.  
 --- benzoylhydrazon 558.  
 --- hydrazon 558.
- Dimethylbenzaldehyd-nitro-  
 phenylhydrazon 471.  
 --- nitrosodimethylbenzyl-  
 hydrazon 558.  
 --- phenylbenzylhydrazon  
 535.  
 --- phenylhydrazon 142.
- Dimethylbenzalphenylhydr-  
 azin 553.  
 --- hydrazinoacetylphenylen-  
 diamin 318.
- Dimethylbenzochinon- s. Di-  
 methylechinon-.
- Dimethylbenzolazoacetessig-  
 säureäthylester 551.

- Dimethylbenzolazo-cyanessigsäureäthylester 551.  
 — dinitrophenylessigsäuremethylester 550.  
 — malonsäuredimethylester 551.  
 Dimethylbenzophenonphenylhydrazon 149.  
 Dimethylbenzoyl-hydrazobenzol 500, 517.  
 — phenylhydrazin 257.  
 — toluylhydrazobenzol 500.  
 Dimethylbenzylhydrazin 557.  
 — vinylessigsäurephenylhydrazid 264.  
 Dimethyl-bicyclopentanonecarbonsäure, Phenylhydrazon der 349.  
 — butyloncyclohexantetron, Phenylhydrazon des 184.  
 Dimethylchinonimid-dimethylphenylhydrazon 548, 549, 550, 552, 553.  
 — nitrophenylhydrazon 473.  
 — phenylhydrazon 167.  
 Dimethylchinon-nitrophenylhydrazon 473.  
 — phenylhydrazon 167.  
 — sulfhydrazondimethylphenylhydrazon 550.  
 — tolylhydrazon 514.  
 Dimethylcyclo-butanessigsäureoxalylsäure, Phenylhydrazon der 379.  
 — hexandion, Phenylhydrazon des 164.  
 — hexanolondicarbonsäurediäthylester, Phenylhydrazon des 394.  
 — hexanon, Phenylhydrazon des 132.  
 — hexanpenton, Bisphenylhydrazon des 184.  
 — hexenoldion, Bisphenylhydrazon des 203.  
 Dimethylcyclohexanon, Oxaminooxim aus 39; Phenylhydrazon des 132; Nitrophenylhydrazon des 461.  
 Dimethyl-cyclohexentetron, Bisphenylhydrazon des 183.  
 — desoxybenzoinphenylhydrazon 149.  
 Dimethyl-diäcetyl-hydrazobenzoldisulfonsäurediamid 645.  
 — pimelinsäurediäthylesterbisphenylhydrazon 385.  
 Dimethyl-dihydroresorcinphenylhydrazon 164.  
 Dimethyl-dimethyl-diphenylbismesoxalsäure-äthylesternitrilhydrazon 591.  
 — methylesternitrilhydrazon 591.  
 Dimethyl-diphenylbisazoacetylaceton 590.  
 — cyanessigsäure 590.  
 Dimethyl-diphenylbisazocyanessigsäure-äthylester 591.  
 — methylester 591.  
 Dimethyl-diphenylbisazomalonsäure 590.  
 — malonsäurediäthylester 590.  
 — malonsäuredimethylester 590.  
 — oxallessigsäurediäthylester 591.  
 Dimethyl-diphenyl-carbohydrazid 302.  
 — cyclopentandion, Phenylhydrazon des 177.  
 — cyclopentenolon, Phenylhydrazon des 177.  
 Dimethyl-diphenyl-bisdiäcetylhydrazon 590.  
 Dimethyl-diphenyl-bismesoxalsäure-äthylesternitrilhydrazon 587, 591.  
 — diäthylesterhydrazon 590.  
 — dimethylesterhydrazon 590.  
 — hydrazon 590.  
 — methylesternitrilhydrazon 587, 591.  
 — nitrilhydrazon 590.  
 Dimethyl-diphenyl-dihydrazin 590.  
 Dimethyl-diphenylthio-carbohydrazid 302.  
 — semicarbazid 302.  
 Dimethyl-formylphenylhydrazin 234.  
 — hydracrylsäurephenylhydrazid 325.  
 — hydrazobenzol 497, 506, 511, 549.  
 — hydrazobenzoldisulfonsäurediamid 645.  
 — hydrindonphenylhydrazon 147.  
 — isobutyrophenonphenylhydrazon 143.  
 — isopropenylelessigsäurephenylhydrazid 249.  
 Dimethyl-lävilinsäure-nitrophenylhydrazon 481.  
 — phenylhydrazon 347.  
 Dimethyl-maleinsäurephenylhydrazid 274.  
 Dimethyl-malonsäure-methylesterbromphenylhydrazid 445.  
 — methylesterphenylhydrazid 273.  
 — methylphenylhydrazid 273.  
 Dimethyl-methopropenylcyclohexanon, Phenylhydrazon des 134.  
 — nitrophenylacetylhydrazin 478.  
 — oxallessigsäurediäthylesterphenylhydrazon 376.  
 — phenacylbenzamidin, Phenylhydrazon des 403.  
 — phenoxycetaldehydphenylhydrazon 185.  
 Dimethylphenyl-acetylhydrazin 244, 553.  
 — acetylhydrazinoacetylphenylendiamin 319.  
 — benzalhydrazinoacetylphenylendiamin 318.  
 — benzalisothiosemicarbazid 283.  
 — benzoylhydrazin 257, 553.  
 — benzylketonphenylhydrazon 149.  
 — bicyclononadiendion, Phenylhydrazon des 175.  
 — carboxyacetonyl-disulfoxyd, Phenylhydrazonphenylhydrazid des 390.  
 — cyclohexandion, Bisphenylhydrazon des 172.  
 — formylhydrazin 234.  
 — hydrazin 119, 548, 549, 552.  
 — hydrazin-jodmethylat 119.  
 Dimethylphenylhydrazinoacetylphenylendiamin 317.  
 — essigsäure 550.  
 Dimethylphenyl-hydrazinsulfonsäure 551.  
 — hydrazoniumjodid 119.  
 Dimethylphenylhydrazonocetylarnstoff 337.  
 — benzoylhydrazonobuttersäureäthylester 551.  
 Dimethylphenyl-hydroxylamin 28, 29, 30.  
 — isothiosemicarbazid 280.  
 — nitrobenzalhydrazinoessigsäure 550.  
 — semicarbazid 302.  
 — thiosemicarbazid 302.  
 — tolylthiosemicarbazid 519, 521.  
 — vinylessigsäurephenylhydrazid 264.

- Dimethyl-pikrylhydrazin 493.  
 -- propenyllessigsäurephenyl-  
 hydrazid 249.  
 -- propiophenonphenylhydr-  
 azon 143.  
 -- toluylhydrazobenzol 500.  
 -- trinitrophenylhydrazin  
 493.  
 -- vinyllessigsäurephenyl-  
 hydrazid 249.  
 Dinaphthyl-carbohydrazid  
 573.  
 -- dichinonbisphenylhydr-  
 azon 184.  
 -- hydrazin 562, 569.  
 -- thiocarbohydrazid 574.  
 -- thiosemicarbazid 566, 574.  
 Dinitro-acetophenonphenyl-  
 hydrazon 140.  
 -- acetylphenylhydrazin 492.  
 -- äthylidenphenylhydrazin  
 490.  
 -- aminobenzaldehydphenyl-  
 hydrazon 401.  
 -- anilinopentadienal, Phe-  
 nylhydrazon des 164.  
 -- anilinophenylacetophen-  
 nylhydrazon 403.  
 -- benzalacetophenylhydr-  
 azon 146.  
 Dinitrobenzaldehyd-bromphe-  
 nylhydrazon 437.  
 -- methylphenylhydrazon  
 139.  
 -- nitrophenylhydrazon 470.  
 -- nitrostilbenylhydrazon  
 580.  
 -- phenylbenzylhydrazon  
 535.  
 -- phenylhydrazon 138.  
 -- sulfophenylhydrazon 640.  
 Dinitrobenzal-hydrazinoben-  
 zolsulfonsäure 640.  
 -- phenylhydrazin 260, 491.  
 Dinitrobenzolazo-benzylcy-  
 nid 492.  
 -- phenyllessigsäuremethyl-  
 ester 351.  
 Dinitro-benzophenonphenyl-  
 hydrazon 148.  
 -- benzoylphenylhydrazin  
 492.  
 -- benzylnaphthochinonphe-  
 nylhydrazon 177.  
 Dinitrobis-benzolazopropan  
 272.  
 -- methoxybenzolazopropan  
 599.  
 -- methoxyphenylhydrazono-  
 propan 599.  
 -- phenylhydrazonopropan  
 272.  
 -- toluolazopropan 518.  
 Dinitro-bistolylhydrazono-  
 propan 518.  
 -- carbomethoxybenzalhydr-  
 azonbenzolsulfonsäure  
 642.  
 -- cinnamalphenylhydrazin  
 491.  
 Dinitrocyan-hydrazobenzol  
 628.  
 -- phenylhydrazin 628.  
 -- phenylhydroxylamin 54.  
 Dinitro-dehydrobenzalphenyl-  
 hydrazon 479.  
 -- diacetoxybenzylbisacetyl-  
 phenylhydrazon 241.  
 -- diacetoxybenzylphenyl-  
 hydrazonacetylphenyl-  
 hydrazon 241.  
 -- diacetylhydrazobenzol 478.  
 -- diäthoxyhydrazobenzol  
 595.  
 Dinitrodimethyl-benzolazo-  
 phenyllessigsäuremethyl-  
 ester 550.  
 -- benzophenonphenylhydr-  
 azon 149.  
 -- hydrazobenzol 549, 552.  
 Dinitrodioxybenzil-bisphenyl-  
 hydrazone 214.  
 -- osazone 214.  
 Dinitro-fluorenophenylhydr-  
 azon 151.  
 -- hydrazinobenzonitril 628.  
 -- hydrazobenzol 468, 489.  
 Dinitrohydroxylamino-benzo-  
 nitril 54.  
 -- dicyanphenol 61.  
 -- oxycyanbenzamid 60.  
 Dinitrohydroxylaminooxyiso-  
 phthalsäure-amidnitril 60.  
 -- dinitril 61.  
 Dinitrohydroxylaminotoluol  
 17.  
 Dinitroiso-amyldiazobenzol  
 490.  
 -- butylhydrazobenzol 490.  
 -- propylhydrazobenzol 490.  
 -- propylidenphenylhydr-  
 azon 490.  
 -- vanillinphenylhydrazon  
 206.  
 Dinitromethoxy-benzolazodi-  
 phenylbutan 327.  
 -- diphenylbutylidenphenyl-  
 hydrazin 327.  
 Dinitro-methylaminomethyl-  
 hydrazobenzol 656.  
 -- methylenphenylhydrazin  
 490.  
 -- methylphenylhydroxyl-  
 amin 17.  
 -- naphthalinazophenyllessig-  
 säuremethylester 567.  
 Dinitrooxybenzylacetono-  
 phenylhydrazon 197.  
 Dinitrooxychinon-acetimid-  
 phenylhydrazon 204.  
 -- imidimethylphenylhydr-  
 azon 550.  
 Dinitrooxyhydroxylamino-  
 cyanbenzamid 60.  
 -- isophthalsäureamidnitril  
 60.  
 -- isophthalsäuredinitril 61.  
 Dinitrooxymethoxybenzalde-  
 hydphenylhydrazon 206.  
 Dinitrophenyl-acetonphenyl-  
 hydrazon 142.  
 -- acetylhydrazin 492.  
 -- benzoylhydrazin 492.  
 -- dimethylphenylhydrazin  
 549, 552.  
 Dinitrophenylglyoxylsäure-  
 methylester-dimethyl-  
 phenylhydrazon 550.  
 -- naphthylhydrazon 567.  
 -- phenylhydrazon 351.  
 -- sulfophenylhydrazon 642.  
 -- tolylhydrazon 524.  
 Dinitrophenyl-hydrazin 489.  
 -- hydroxylamin 13.  
 -- naphthylhydrazin 562, 569.  
 -- trimethylphenylhydrazin  
 555.  
 -- trinitrophenylhydrazin  
 494.  
 Dinitrosalicylalphenylhydr-  
 azon 492.  
 Dinitroso-bischlorbenzylhydr-  
 azon 544.  
 -- dibenzylhydrazin 543.  
 Dinitro-sulfolbenzolazophenyl-  
 essigsäuremethylester  
 642.  
 -- toluolazophenyllessigsäure-  
 methylester 524.  
 -- trimethylbenzoylphenyl-  
 hydrazin 263.  
 -- trimethylhydrazobenzol  
 555.  
 Dinitrotrimethylphenylgly-  
 oxylsäure-methylester-  
 phenylhydrazon 355.  
 -- phenylhydrazon 354.  
 Dioxalelessigsäurephenylhydr-  
 azon 387.  
 Dioximino-methyläthylnaph-  
 thalintetrahydrid 34.  
 -- methylphenylhydrazono-  
 propan 178.  
 -- phenylhydrazonopropan  
 178.  
 Dioxoacetaminophenylhydr-  
 azonophenylbutan 652.  
 Dioxoacetyl bromphenylhydr-  
 azonodiphenylpropan 442.

- Dioxoacetylnitrophenylhydr-  
azonodiphenylpropan 478.
- Dioxoacetylphenylhydrazono-  
diphenylpropan 237.  
— pentan 237.
- Dioxobenzoyl-bromphenyl-  
hydrazonodiphenylpro-  
pan 443.  
— phenylhydrazonodiphenyl-  
propan 253.  
— phenylhydrazonopentan  
253.
- Dioxobernsteinsäure-äthyl-  
estertolylhydrazon 504.  
— bisdiphenylhydrazon 384.  
— bisnitrophenylhydrazon  
467, 484.  
— bisphenylhydrazon 383.
- Dioxobernsteinsäurediäthyl-  
ester-bisphenylhydrazon  
383.  
— bromphenylhydrazon 448.  
— phenylhydrazon 383.  
— phenylsazon 383.  
— tolylhydrazon 504.
- Dioxobernsteinsäure-di-  
methylesterphenylhydr-  
azon 383.  
— nitrophenylhydrazon 467.  
— phenylhydrazon 383.  
— phenylsazon 383.
- Dioxobis-nitrophenylhydr-  
azononaphthalintetra-  
hydrid 475.  
— phenylhydrazononaph-  
thalintetrahydrid 184.
- Dioxobromphenyl-acetylhydr-  
azonodiphenylpropan 442.  
— benzoylhydrazonodi-  
phenylpropan 443.  
— hydrazonodiphenylpropan  
438.
- Dioxo-camphan, Bisphenyl-  
hydrazon eines 166.  
— carboxyphenylhydrazono-  
phenylbuttersäureäthyl-  
ester 627.  
— nitrophenylacetylhydr-  
azonodiphenylpropan 478.
- Dioxonitrophenylhydrazono-  
dimethoxyphenylbutan  
477.  
— diphenylpropan 474.  
— methoxyphenylbutan 476.  
— methylhexylcarbon-  
säureäthylester 484.  
— nitrophenylbutan 474.  
— pentan 456, 463, 474.  
— phenylbutan 474.
- Dioxonitrophenylpyridazin-  
tetrahydridcarbonsäure  
484.
- Dioxooximino-phenylhydr-  
azononaphthalintetra-  
hydrid 184.
- Dioxophenylhydrazono-acet-  
aminophenylbuttersäure-  
äthylester 409.  
— äthoxyphenyltrimethoxy-  
phenylpropan 231.  
— butan 179.  
— diäthoxyphenylbutan 220.  
— diphenylbutan 182.  
— diphenylpropan 182.  
— heptan 180.  
— hydriden 181.
- Dioxophenylhydrazono-  
methoxy-äthoxyphenyl-  
trimethoxyphenylpropan  
232.  
— phenylbutan 212.  
— phenyltrimethoxyphenyl-  
propan 231.
- Dioxophenylhydrazono-  
pentan 179.  
— phenanthrenoktahydrid  
182.
- Dioxophenylhydrazono-  
phenyl-butan 181.  
— buttersäure 380.  
— dimethoxyphenylpropan  
221.  
— propan 181.  
— trimethoxyphenylpropan  
229.
- Dioxophenylhydrazono-pro-  
pan 178.  
— trimethoxyphenyläthoxy-  
phenylpropan 231.  
— trimethoxyphenylmeth-  
oxyäthoxyphenylpropan  
232.  
— valeriansäure 378.
- Dioxo-pimelinsäurebisphenyl-  
hydrazon 385.  
— sebacinsäurebisphenyl-  
hydrazon 385.
- Dioxyacetophenon-carbon-  
säurebromphenylhydr-  
azon 448.  
— phenylhydrazon 206.
- Dioxyanthrachinonylendi-  
hydrazin-disulfonsäure  
623.  
— tetrasulfonsäure 649.
- Dioxybenzaldehydphenyl-  
hydrazon 204.
- Dioxybenzilbis-bromphenyl-  
hydrazon 440.  
— phenylhydrazon 212.  
— tolylhydrazon 515.
- Dioxybenzophenonphenyl-  
hydrazon 208.
- Dioxybenzoylmethylamino-  
äthylphenanthrenchinon-  
phenylhydrazon 405.
- Dioxybenzyl-hydrazinobenzol-  
sulfonsäure 641.  
— phenylhydrazinsulfon-  
säure 641.
- Dioxybis-hydroxylamino-  
anthrachinondisulfon-  
säure 63.  
— isopropylidenhydrazino-  
diphenyl 617.  
— phenylhydrazinoanthracen  
622.
- Dioxybisphenylhydrazino-  
bernsteinsäure-diäthyl-  
ester 382.  
— dipropylester 382.
- Dioxybisphenylhydrazono-  
pentan 210.
- Dioxybissulfo-hydrazino-  
anthrachinon 623.  
— hydrazinoanthrachinondi-  
sulfonsäure 649.  
— phenylhydrazinoanthracen  
643.
- Dioxybutyraldehydphenyl-  
benzylhydrazon 536.
- Dioxychinon-dimethylphenyl-  
hydrazon 552.  
— nitrophenylhydrazon 464.  
— phenylhydrazon 210.  
— tolylhydrazon 515.
- Dioxydihydrazinodiphenyl  
617.
- Dioxydimethoxybenzilbis-  
bromphenylhydrazon 442.  
— nitrophenylhydrazon 477.  
— phenylhydrazon 229.
- Dioxydimethyl-chinonphenyl-  
hydrazon 211.  
— glutarsäurebisphenylhydr-  
azid 331.
- Dioxydiphenylen-bisaceton-  
hydrazon 617.  
— dihydrazin 617.
- Dioxy-diphenylguanidin 9.  
— hydrozimtaldehydphenyl-  
hydrazon 207.  
— isophthalaldehydbisphe-  
nylhydrazon 211.
- Dioxymethoxy-benzoyl-  
methylaminoäthylphen-  
anthrenchinonphenyl-  
hydrazon 406.  
— methylbenzoylaminoäthyl-  
phenanthrenchinonphe-  
nylhydrazon 406.
- Dioxymethyl-benzoylamino-  
äthylphenanthrenchinon-  
phenylhydrazon 405.  
— butyrylechinonphenyl-  
hydrazon 220.

- Dioxy-naphthaldehydphenyl-  
hydrazon 208.  
— phenacylsemicarbazid 622.  
— phenylbuttersäurephenyl-  
hydrazid 328.  
Dioxyphenylglyoxal-bisph-  
nylhydrazon 211.  
— phenylosazon 211.  
Dioxyphenylhydrazino-di-  
phenyl 615.  
— diphenylcarbonsäureäthyl-  
ester 637.  
Dioxy-propiofenonphenyl-  
hydrazon 207.  
— propylmalonsäurebisph-  
nylhydrazid 331.  
— semicarbazinoacetophenon  
622.  
Diphenacyl-acetessigsäure-  
äthylesterbisphenylhydr-  
azon 382.  
— bisphenylhydrazon 175.  
— selenidbisphenylhydrazon  
194.  
— sulfidbisphenylhydrazon  
194.  
Diphenanthrylhydrazin 580.  
Diphensäurephenylhydrazid  
275.  
Diphensuccindonbisphenyl-  
hydrazon 177.  
Diphenyl-acetaldehydphenyl-  
hydrazon 149.  
— acetaminobenzalhydrazin  
258.  
— acetessigsäurenitrilphenyl-  
hydrazon 356.  
— acethydrazidin 245.  
— acetiminobenzylhydrazin  
258.  
— acetophenylhydrazon  
149.  
— acetophenonphenylhydr-  
azon 153.  
Diphenylacetyl-hydrazin 244.  
— semicarbazid 285, 305.  
— thiosemicarbazid 285.  
Diphenyläthoxalylhydrazin  
269.  
Diphenyläthylendicarbazin-  
säure-diäthylester 411.  
— dimethylester 411.  
Diphenyläthylen-dihydrazin  
410, 412.  
— disuccinhydrazidsäure 411.  
Diphenyl-äthylidenhydrazin  
128.  
— aminobenzalhydrazin 258.  
— anhydroacetonbenzil-  
bromphenylhydrazon  
440.  
— anilinothioformyläthylen-  
dihydrazin 411.  
Diphenylanisalanishydrazidin  
326.  
Diphenylbenzal-acetyl-  
benzhydrazidin 261.  
— benzhydrazidin 259.  
— benzoylbenzhydrazidin  
261.  
— carbohydrazid 293.  
— hydrazin 139.  
— semicarbazid 282.  
— thiosemicarbazid 283.  
Diphenylbenzamidrazon 258.  
Diphenylbenzoyl-hydrazin  
258.  
— semicarbazid 285.  
— thiosemicarbazid 307.  
Diphenylbenzyl-acetylsemi-  
carbazid 542.  
— isothiosemicarbazid 299.  
— semicarbazid 542.  
— thiosemicarbazid 542.  
Diphenylbisazo-acetessig-  
säureäthylester 585.  
— acetylaceton 585.  
— benzoylbrenztrauben-  
säureäthylester 587.  
— benzoylessigsäureäthyl-  
ester 586.  
— cyanessigsäure 586.  
Diphenylbisazocyanessig-  
säure-äthylester 587.  
— methylester 586.  
Diphenylbisazomalonsäure  
586.  
Diphenylbisazomalonsäure-  
diäthylester 586.  
— dimethylester 586.  
Diphenylbisazooxalessigsäure-  
diäthylester 587.  
— dimethylester 587.  
Diphenylbismethylphenyl-  
methylenäthylendihydr-  
azin 411.  
Diphenylbrom-butyrylhydr-  
azin 247.  
— isovalerylhydrazin 248.  
— propionylhydrazin 246.  
Diphenylbutyryl-semicarbazid  
285.  
— thiosemicarbazid 285.  
Diphenylcarbaminsäure-äthyl-  
ester 303.  
— chlorid 304.  
Diphenyl-carbinhydroxylamin  
32.  
— carbohydrazid 292.  
Diphenylcarbohydrazid-  
carbonsäureäthylester  
313.  
— dicarbonsäurediäthylester  
313.  
— diessigsäure 319.  
Diphenyl-carbohydrazid-di-  
essigsäurediäthylester 320.  
— carbonylhydrazin 310.  
— chinonnitrophenylhydr-  
azon 474.  
— cinnamalzimtsäurehydr-  
azidin 263.  
— cinnamoylhydrazin 263.  
— cinnamoylsemicarbazid  
285.  
— cuminalcuminsäurehydr-  
azidin 263.  
— cuminalhydrazin 143.  
— cyanhydrazin 304.  
Diphenylcyclo-hexenon.  
Phenylhydrazon des 153.  
— pentantrion, Phenylhydr-  
azon des 182.  
— pentenolon, Phenylhydr-  
azon des 201.  
— pentenon, Phenylhydr-  
azon des 153.  
Diphenyldiacetyl-äthylen-  
dihydrazin 411.  
— butanbisphenylhydrazon  
175.  
— formhydrazidin 245.  
— hydrazin 246.  
Diphenyl-diäthylidenäthylen-  
dihydrazin 411.  
— dialdehydbisphenylhydr-  
azon 175.  
— dibenzaläthylendihydr-  
azin 411.  
— dibenzoylhydrazin 261.  
— dibenzylcarbohydrazid  
542.  
— dibenzylhydrazin 534.  
— dicarbäthoxyäthylen-  
dihydrazin 411.  
— dicarbomethoxyäthylen-  
dihydrazin 411.  
Diphenyldicarbonsäure-bis-  
azoacetessigsäureäthyl-  
ester 636.  
— diäthylesterbisazomalon-  
säurediäthylester 636.  
Diphenyl-dipikryläthylen-  
dihydrazin 496.  
— dithiocarbazinsäure 304.  
Diphenylenbis-acetonhydr-  
azon 585.  
— bisdimethylaminobenz-  
hydrynaphthochimon-  
hydrazon 588.  
— brenztraubensäurehydr-  
azon 585.  
— formaldehydhydrazon 585.  
Diphenylenbismesoxalsäure-  
äthylesternitrilhydrazon  
587.  
— diäthylesterhydrazon 586.

- Diphenylenbismesoxalsäure-dimethylesterhydrazon 586.  
 — hydrazon 586.  
 — methylesternitrilhydrazon 586.  
 — nitrilhydrazon 586.  
 Diphenylenbisphenyl-semicarbazid 289.  
 — thiosemicarbazid 298.  
 Diphenylen-cyclopentenon-carbonsäureäthylester, Phenylhydrazon des 357.  
 — dihydrazin 584, 585.  
 — dihydroxylamin 34.  
 — disemicarbazid 585.  
 — essigsäurephenylhydrazid 264.  
 — naphthochinonhydrazon-mesoxalsäureäthylester-nitrilhydrazon 586.  
 Diphenyl-essigsäurephenylhydrazid 264.  
 — formhydrazidin 235.  
 — formylhydrazin 234.  
 — formylsemicarbazid 284, 305.  
 — formylthiosemicarbazid 284.  
 — fructosazon 227.  
 — glykosazon 227.  
 — hydrazin 122, 123.  
 Diphenylhydrazin-carbon-säureäthylester 303.  
 — carbonsäurechlorid 304.  
 — dicarbonsäuredianilid 315.  
 — dithiocarbonsäure 304.  
 Diphenyl-hydrazinopropion-säurenitril 323.  
 — iminobenzylhydrazin 258.  
 Diphenyliso-amylidenhydr-azin 130.  
 — butylidenhydrazin 130.  
 — butyrylhydrazin 247.  
 — propylidenäthylendihydr-azin 411.  
 — propylidenthiosemicarbazid 281.  
 Diphenyl-methylenhydrazin 126.  
 — naphthylenbisthiosemicarbazid 584.  
 — nitrobenzalnitrobenzhydrazidin 260.  
 — nitrobenzylhydrazin 545.  
 — phenacethydrizidin 262.  
 Diphenylphenacetyl-hydrazin 262.  
 — semicarbazid 285.  
 — thiosemicarbazid 285.  
 Diphenylpropionylhydrazin 246.  
 Diphenyl-propiophenon-phenylhydrazon 153.  
 — propylidenhydrazin 129.  
 — salicylalhydrazin 191.  
 — salicylalsalicylhydrazidin 326.  
 — semicarbazid 277, 288, 304.  
 Diphenylsemicarbazid-carbonsäureäthylester 311.  
 — dithiocarbonsäuremethylester 315.  
 — essigsäure 319.  
 — essigsäureäthylester 320.  
 — malonylsäureäthylester 285.  
 Diphenylsemicarbazidthio-carbonsäure-äthylester 314.  
 — benzylester 314.  
 — methylester 314.  
 Diphenylsulfamidbenzoyl-carbohydrazid 397.  
 Diphenylthio-allophansäurephenylhydrazid 298.  
 — carbohydrazid 299.  
 — carbohydrazidcarbon-säureäthylester 314.  
 — semicarbazid 278, 295, 304.  
 Diphenylthiosemicarbazid-carbonsäureäthylester 314.  
 — essigsäure 319.  
 — essigsäureäthylester 320.  
 — malonylsäureäthylester 286.  
 — propionsäureäthylester 323.  
 Diphenyltolylthiosemicarbazid 522.  
 Diphenyl-acetylhydrazin 577.  
 — hydrazin 576.  
 Dipikrylhydrazin 494.  
 Dipropionyl-bisphenylhydr-azin 161.  
 — phenylosazon 161.  
 Dipropyl-aminoacetonephenylhydrazon 398.  
 — malonsäurephenylhydrazid 274.  
 — phenylhydrazoniumhydroxyd 121.  
 — phenylthiosemicarbazid 294.  
 Disalicylalaceton, Oxaminoxim aus 52.  
 Disemicarbazinodiphenyl 585.  
 Disulphydrylnitrophenylhydrazin 486.  
 Disulfohydrazino-benzolsulfonsäure 643.  
 — oxyanthrachinon 623.  
 Dithiodiglykolsäurebisphenylhydrazid 322.  
 Dithiokohlensäure-äthylester-nitrobenzylesterphenylhydrazon 309.  
 — benzylesternitrobenzylesterphenylhydrazon 309.  
 — bisnitrobenzylesterphenylhydrazon 309, 310.  
 — dibenzylesterphenylhydrazon 309.  
 Dithiokohlensäuredimethylester-äthylphenylsemicarbazon 316.  
 — benzoylphenylhydrazon 310.  
 — bromphenylhydrazon 446.  
 — diphenylsemicarbazon 316.  
 — phenylhydrazon 308.  
 — phenyltolylsemicarbazon 501, 509.  
 Dithiokohlensäure-methylesternitrobenzylesterphenylhydrazon 309.  
 — nitrobenzylesternitrobenzylesterphenylhydrazon 310.  
 — phenylhydrazon 308.  
 Dithionyl-diphenyläthylendihydrazin 415.  
 Ditolubenzyl-diäcetylhydr-azin 554.  
 — hydrazin 554.  
 Ditolyl-acetonphenylhydr-azin 150.  
 — acetylhydrazin 499, 516.  
 — benzoylhydrazin 500, 517.  
 — benzoyltolylhydrazin 500.  
 — carbohydrazid 509, 520.  
 — formylhydrazin 499, 516.  
 — hydrazin 497, 506, 511.  
 — propionylhydrazin 499, 517.  
 — semicarbazid 501.  
 — thiocarbohydrazid 501, 521.  
 — thiosemicarbazid 501, 519, 521.  
 — tolulhydrazin 500.  
 Dixenylhydrazin 576.  
 Dynon-hydroxylamin 47;  
 Phenylhydrazon des 410.  
 — phenylhydrazon 152.

E.

Eiweiß, Phenylosazon der Methylpentose aus 219.  
 Elaidinsäurephenylhydrazid 250.  
 Eriodictyononphenylhydr-azin 229.



Erucasäurephenylhydrazid 250.  
 Erythronsäurephenylhydr-  
 azid 328.  
 Erythrosephenylbenzylhydr-  
 azon 537.  
 Eucarvon, Oxaminooxim aus 42.  
 Eugenol-acetonylätherphenyl-  
 hydrazon 186.  
 — glykolsäurephenylhydr-  
 azid 321.  
 Eugenoxycetophenonphenyl-  
 hydrazon 194.

## F.

Fisetoldimethylätherphenyl-  
 hydrazon 211.  
 Fluorenon-carbonsäurephe-  
 nylhydrazon 356.  
 — diphenylhydrazon 151.  
 — phenylhydrazon 150.  
 Fluorenoxalsäurephenylhydr-  
 azon 356.  
 Fluorenyl-benzalhydrazin 579.  
 — glyoxylsäurephenylhydr-  
 azon 356.  
 — hydrazin 579.  
 — isopropylidenhydrazin 579.  
 Formaldehyd-dinitrophenyl-  
 hydrazon 490.  
 — diphenylhydrazon 126.  
 — nitrophenylhydrazon 454,  
 468.  
 — phenylbenzylhydrazon 534.  
 — phenylhydrazon 126.  
 Formhydroxamsäure-chlor-  
 phenylhydrazid 423.  
 — phenylhydrazon 234.  
 Formhydroximsäure-chlor-  
 phenylhydrazid 423.  
 — phenylhydrazid 234.  
 Formylacetyl-dibromacetoxy-  
 benzylphenylhydrazin 605.  
 — phenyldibromacetoxy-  
 benzylhydrazin 605.  
 — phenylhydrazon 244.  
 Formyl-acrylsäurephenyl-  
 hydrazon 348.  
 — äthylphenylhydrazin 234.  
 — aminobenzylphenylhydr-  
 azon 655.  
 Formylbenzoesäure-diphenyl-  
 hydrazon 352.  
 — methylphenylhydrazon  
 352.  
 — phenylhydrazon 352.  
 Formyl-bernsteinsäuremethyl-  
 esterphenylhydrazid,  
 Phenylhydrazon des 376.  
 — bisnitrobenzylhydrazin  
 546.

Formyl-bromnitrophenyl-  
 hydrazin 488.  
 — bromphenylhydrazin 442.  
 Formylchinon-nitrophenyl-  
 hydrazon 456, 474.  
 — phenylhydrazon 180.  
 Formyl-chlorphenylhydrazin  
 427.  
 — diäthylphenylhydrazin 234.  
 Formyldibrom-benzoyloxy-  
 benzylphenylhydrazin  
 604.  
 — oxybenzylphenylhydrazin  
 604.  
 Formyl-dimethylphenylhydr-  
 azon 234.  
 — diphenylhydrazin 234.  
 — ditolyhydrazin 499, 516.  
 Formylessigsäureäthylester-  
 bromphenylhydrazon  
 447.  
 — phenylhydrazon 343.  
 Formylessigsäure-amid, Phe-  
 nylhydrazon des 343.  
 — methylesterphenylhydr-  
 azon 343.  
 Formylfluorephenylhydr-  
 azon 151.  
 Formylmalonsäure-äthylester-  
 anilid, Phenylhydrazon  
 des 375.  
 — diäthylesterphenylhydr-  
 azon 375.  
 Formylmethyl-äthylphenyl-  
 hydrazin 234.  
 — phenylhydrazin 234.  
 Formylnitro-benzylphenyl-  
 hydrazin 546.  
 — phenylhydrazin 458, 477.  
 Formylphenoxycyessigsäure-  
 phenylhydrazon 189, 191,  
 193.  
 Formylphenyl-aminobenzyl-  
 hydrazin 655.  
 — dibrombenzoyloxybenzyl-  
 hydrazin 604.  
 — dibromoxybenzylhydrazin  
 604.  
 — hydrazin 233.  
 — hydroxylamin 8.  
 — nitrobenzylhydrazin 546.  
 Formylpropionsäure-brom-  
 phenylhydrazid, Brom-  
 phenylhydrazon des 447.  
 — phenylhydrazid, Phenyl-  
 hydrazon des 345.  
 — phenylhydrazon 345.  
 — tolylhydrazid, Tolyhydr-  
 azon des 524.  
 Formyltolylhydrazin 499, 516.  
 Fructose-bisnitrobenzylhydr-  
 azon 547.  
 — methylphenylhydrazon  
 225.  
 — naphthylhydrazon 571.

Fructose-nitrophenylhydrazon  
 458, 477.  
 — phenylhydrazon 225.  
 Fructosonphenylhydrazon-  
 phenylbenzylhydrazon  
 538.  
 Fucohexonsäurephenylhydr-  
 azid 333.  
 Fuconsäurephenylhydrazid  
 330.  
 Fucose-bromphenylhydrazon  
 441.  
 — diphenylhydrazon 217.  
 — methylphenylhydrazon  
 217.  
 — phenylbenzylhydrazon 538.  
 — phenylhydrazon 217.

## G.

Gala-heptonsäurephenylhydr-  
 azid 333.  
 — heptosephenylhydrazon  
 230.  
 Galaktonsäurephenylhydrazid  
 332.  
 Galaktose-äthylphenylhydr-  
 azon 224.  
 — allylphenylhydrazon 225.  
 — amylphenylhydrazon 224.  
 — bisnitrobenzylhydrazon  
 547.  
 — bromphenylhydrazon 442.  
 — diphenylhydrazon 225.  
 — diphenylhydrazon 577.  
 — isoamylphenylhydrazon  
 224.  
 — methylphenylhydrazon  
 224.  
 — naphthylhydrazon 571.  
 — nitrophenylhydrazon 457,  
 464, 477.  
 — phenylbenzylhydrazon  
 538.  
 — phenylhydrazon 224.  
 — xenylhydrazon 577.  
 Gala-octonsäurephenylhydr-  
 azid 335.  
 — octosephenylhydrazon 232.  
 Gallacetophenon-dimethyl-  
 ätherphenylhydrazon  
 211.  
 — phenylhydrazon 210.  
 Gallodiacetophenonbisphenyl-  
 hydrazon 220.  
 Gallussäurephenylhydrazid  
 329.  
 Gluc- s. Glyk-  
 Glutacondialdehyd-anilphe-  
 nylhydrazon 163.  
 — chloranilphenylhydrazon  
 163.  
 — dinitroanilphenylhydrazon  
 164.

Glutaraldehydsäurenitrophenylhydrazon 481.  
 Glycerinaldehyd-diphenylhydrazon 202.  
 — methylphenylhydrazon 202.  
 Glykoheptonsäurephenylhydrazid 333.  
 Glykoheptose-diphenylhydrazon 230.  
 — methylphenylhydrazon 230.  
 — phenylhydrazon 229, 230.  
 Glykol-aldehydphenylhydrazon 185.  
 — säurephenylhydrazid 321.  
 Glyko-nononsäurephenylhydrazid 335.  
 — nonosephenylhydrazon 232.  
 Glykonsäurephenylhydrazid 331.  
 Glyko-octosephenylhydrazon 231.  
 — pentaoxypimelinsäurebisphenylhydrazid 335.  
 Glykosamin-diphenylhydrazon 405.  
 — nitrophenylhydrazon 486.  
 Glykose-äthylphenylhydrazon 222.  
 — allylphenylhydrazon 222.  
 — bisnitrobenzylhydrazon 547.  
 — bromphenylhydrazon 442.  
 — diphenylhydrazon 222, 223.  
 — diphenylhydrazon 577.  
 — isoamylphenylhydrazon 222.  
 — methylphenylhydrazon 222.  
 — naphthylhydrazon 571.  
 — nitrophenylhydrazon 457, 464, 477.  
 — phenylbenzylhydrazon 538.  
 — phenylhydrazon 221.  
 — xenylhydrazon 577.  
 Glykosonbis-äthoxymethylphenylhydrazon 603.  
 — äthylphenylhydrazon 227.  
 — bromphenylhydrazon 442.  
 — carboxyphenylhydrazon 629.  
 — diphenylhydrazon 227.  
 — methylphenylhydrazon 226, 227.  
 — nitrophenylhydrazon 458, 464, 477.  
 — phenylhydrazon 225, 226.  
 — tolylhydrazon 499, 516.  
 Glykosonmethyl-ätherbisphenylhydrazon 226.  
 — phenylhydrazon 226.

Glykosonphenylhydrazon-methylphenylhydrazon 226.  
 — phenylbenzylhydrazon 538.  
 Glykuronsäure, Phenylsazon aus 395.  
 — säurenitrophenylhydrazon 485.  
 Glyoxaläthylphenylsazon 155.  
 Glyoxalbis-äthylphenylhydrazon 155.  
 — bromphenylhydrazon 437.  
 — diphenylhydrazon 155.  
 — methylphenylhydrazon 155.  
 — nitrophenylhydrazon 472.  
 — phenylbenzylhydrazon 535.  
 — phenylhydrazon 154.  
 Glyoxalcarbonsäure-äthyl-esterbisphenylhydrazon 358.  
 — bisnaphthylhydrazon 567.  
 — bisphenylhydrazon 357.  
 — bistolylhydrazon 524.  
 Glyoxal-diphenylsazon 155.  
 — methylphenylsazon 155.  
 — osazon 154.  
 — phenylbenzylsazon 535.  
 — phenylsazon 154.  
 Glyoxyl-carbamidsäure, Phenylhydrazon 336; Nitrophenylhydrazon 459, 481.  
 — isobuttersäurebisphenylhydrazon 365.  
 Glyoxylsäureäthyl-amid, Phenylhydrazon des 336.  
 — esteracetylphenylhydrazon 337.  
 — esterphenylhydrazon 336.  
 — phenylhydrazon 337.  
 Glyoxylsäure-amid, Phenylhydrazon 336; Tolyldiazon 502, 523; Nitrosotolyldiazon 504; Dimethylphenylhydrazon 550; Nitrosodimethylphenylhydrazon 552.  
 — bromphenylhydrazon 433.  
 — chlorphenylhydrazon 423, 429.  
 — jodphenylhydrazon 453.  
 — methoxyphenylhydrazon 594.  
 — methylamid, Phenylhydrazon des 336.  
 Glyoxylsäuremethylester-methylphenylhydrazon 337.  
 — phenylhydrazon 336.  
 Glyoxylsäurenitrilphenylhydrazon 337.

Glyoxylsäurenitrophenylhydrazon 459, 480.  
 Glyoxylsäurephenyl-acetylhydrazid, Carboxyanil des 338.  
 — hydrazid, Carboxyanil des 337.  
 — hydrazon 335.  
 Guanyldiazino-naphthol 612.  
 — phenol 600.  
 Gulonsäurephenylhydrazid 332.  
 Gulosephenyl-benzylhydrazon 538.  
 — hydrazon 223.

## H.

Hept- s. auch Önanth-.  
 Heptan-dion, Phenylhydrazon des 161.  
 — pentondial, Tetrakisphenylhydrazon des 185.  
 — trion, Mono- und Bisphenylhydrazon des 180.  
 Hexabromhydrazobenzol 451.  
 Hexahydro-acetophenon-nitrophenylhydrazon 470.  
 — benzaldehydphenylbenzylhydrazon 534.  
 — benzoessäurephenylhydrazid 249.  
 Hexamethylhydrazobenzol 556.  
 Hexandion, Phenylhydrazon des 160.  
 Hexanitrohydrazobenzol 494.  
 Hippuraldehydphenylhydrazon 397.  
 Hippursäure-nitrosophenylhydrazid 419.  
 — phenylacetylhydrazid 407.  
 — phenylhydrazid 406.  
 Hippurylphenylhydrazin 406.  
 Homosalicylaldehyd-acetylphenylhydrazon 240.  
 — benzoylphenylhydrazon 254.  
 — bromphenylhydrazon 439.  
 — phenylhydrazon 195, 196.  
 Hydrazine 66.  
 Hydrazino-acetaminobenzol 651.  
 — äthoxymethylbenzol 603.  
 — äthylbenzol 547.  
 Hydrazinoamino- s. auch Aminohydrazino-.  
 Hydrazinoamino-benzol 651.  
 — benzolsulfonsäure 658, 659.  
 — dimethyldiphenyldisulfonsäure 659.  
 — diphenyldisulfonsäure 659.  
 — naphthalin 657.

- Hydrazinoamino-naphthalin-  
 tetrahydrid 657.  
 — sulfonsäuren 658.  
 Hydrazino-anilin 651.  
 — anisol 592, 597.  
 — benzoessäure 624, 628, 631.  
 — benzoessäuresulfonsäure  
 631.  
 — benzol 67.  
 — benzoldisulfonsäure 647.  
 — benzolsulfonsäure 638, 639.  
 — benzonitril 624.  
 — benzophenon 620.  
 — carbonsäuren 624.  
 Hydrazinoderivate der  
 Diamine 658.  
 Dicarbonsäuren 635.  
 Dioxoverbindungen 621.  
 Dioxyverbindungen 614.  
 Disulfonsäuren 647.  
 Monoamine 650.  
 Monocarbonsäuren 624.  
 Monooxoverbindungen  
 617.  
 Monooxyverbindungen  
 592.  
 Monosulfonsäuren 638.  
 Oxocarbonsäuren 637.  
 Oxy-carbonsäuren 636.  
 Oxyoxosulfonsäuren 649.  
 Oxyoxoverbindungen 622.  
 Oxysulfonsäuren 648.  
 Hydrazino-dimethylbenzol  
 548, 549, 552, 554.  
 — diphenyl 576.  
 — diphenylmethan 578.  
 — durol 559.  
 — erythrooxyanthrachinon  
 623.  
 — fluoren 579.  
 — hydrozimtsäure 633.  
 — isodurolo, Derivate des 559.  
 — kresoläthyläther 603.  
 — kresolmethyläther 607.  
 — menthan 66.  
 — methoxymethylbenzol 607.  
 Hydrazinomethyl-benzol 496,  
 506, 510, 531.  
 — cyclohexan 66.  
 — methoäthylcyclohexan 66.  
 Hydrazino-naphthalin 561,  
 568.  
 — naphthalinsulfonsäure  
 645, 646, 647.  
 — naphthalintetrahydrid  
 560.  
 — naphthol 613.  
 — naphtholdisulfonsäure 649.  
 — naphtholsulfonsäure 648.  
 — naphthylamin 657.  
 — oxocarbonsäuren 637.  
 Hydrazinooxy-anthrachinon  
 623.  
 — benzoessäure 636.  
 — benzol 596.  
 Hydrazinoxy-benzolsulfon-  
 säure 648.  
 — carbonsäuren 636.  
 — naphthalin 613.  
 — naphthalindisulfonsäure  
 649.  
 — naphthalinsulfonsäure 648.  
 — oxosulfonsäuren 649.  
 — sulfonsäuren 648.  
 Hydrazino-phenetol 597.  
 — phenol 596.  
 Hydrazinophenol-äthyläther  
 597.  
 — methyläther 592, 597.  
 — sulfonsäure 648.  
 Hydrazino-phenoxyessigsäure  
 597.  
 — phenylpropionsäure 633.  
 — pseudocumol 555, 557.  
 — salicylsäure 636.  
 — sulfohydrazinoanthra-  
 chinon 621.  
 — sulfonsäuren 638.  
 — tetrahydronaphthylamin  
 657.  
 — tetramethylbenzol 559.  
 — toluol 496, 506, 510, 531.  
 Hydrazinotoluol-disulfon-  
 säure 647.  
 — sulfonsäure 644, 645.  
 Hydrazino-trimethylbenzol  
 555, 557.  
 — triphenylmethan 581.  
 — xylol 548, 549, 552, 554.  
 — zimtsäure 634.  
 — zimtsäuresulfonsäure 634.  
 Hydrazo-anilin 651, 653.  
 — anisol 592.  
 — benzoessäure 626, 629, 632.  
 — benzol 123.  
 Hydrazobenzol-bisthiosulfon-  
 säure 639.  
 — carbonsäure 625, 631.  
 — dicarbonsäure 626, 629,  
 632.  
 — dicarbonsäuredianilid 315.  
 — disulfonsäure 638, 642.  
 — sulfonsäure 640.  
 Hydrazo-benzophenon 620.  
 — campherylidenessigsäure  
 637.  
 — diphenyl 576.  
 — diphenylmethan 577, 578.  
 — naphthalin 562, 569.  
 — phenanthren 580.  
 — phenetol 593, 596, 599.  
 — phenoxyessigsäure 593.  
 — pseudocumol 556.  
 — toluol 497, 506, 511.  
 — triphenylmethan 582.  
 — xylol 547, 548, 549, 552,  
 553.  
 Hydrindon-carbonsäurenitril-  
 phenylhydrazon 355.  
 — phenylhydrazon 145.  
 Hydrobromcarvonphenyl-  
 hydrazon 133.  
 Hydrochelidonsäure-äthyl-  
 esterphenylhydrazon 376.  
 — diäthylesterphenylhydr-  
 azon 377.  
 — dimethylesterphenylhydr-  
 azon 376.  
 — phenylhydrazon 376.  
 Hydrochlorcarvonphenyl-  
 hydrazon 133.  
 Hydroxylamine 1.  
 Hydroxylamino-acetanilid 64.  
 — äthoxybenzol 35, 36.  
 Hydroxylaminoäthyliden-  
 bromphenylhydrazin 443.  
 — chlorphenylhydrazin 427.  
 — dichlorphenylhydrazin  
 430.  
 — phenylhydrazin 243.  
 — tolylhydrazin 516.  
 — trichlorphenylhydrazin  
 432.  
 Hydroxylaminoamino-oxy-  
 carbonsäure 65.  
 — phenylpropiophenonoxim  
 65.  
 Hydroxylamino-anisol 35.  
 — anisylmenthon 52.  
 — anthrachinon 50.  
 — anthrachinonsulfonsäure  
 63.  
 — benzalacetophenon 48.  
 — benzaldehyd 44, 45.  
 Hydroxylaminobenzaldehyd-  
 hydrazon 45.  
 — phenylhydrazon 410.  
 Hydroxylamino-benzaldoxim  
 44.  
 — benzalhydrazin 45.  
 — benzalphenylhydrazin 256.  
 — benzoessäure 53.  
 — benzoessäureäthylester 53.  
 — benzol 2.  
 Hydroxylaminobenzyl-alkohol  
 38.  
 — benzalacetoxim 48.  
 — dihydrocarvon 47.  
 — menthanon 46.  
 — menthenon 47.  
 — menthon 46.  
 — tanaceton 47.  
 Hydroxylaminobisdiäthyl-  
 aminodiphenylmethan  
 65.  
 Hydroxylaminobisdimethyl-  
 amino-diphenylmethan  
 64.  
 — triphenylmethan 65.  
 Hydroxylamino-camphan 2.  
 — carbonsäuren 53.  
 — cyclohexanon, Oxim des  
 39.

- Hydroxylaminoderivate der  
 Diamine 64.  
 Dicarbonsäuren 57.  
 Monoamine 64.  
 Monocarbonsäuren 53.  
 Oxoverbindungen 39.  
 Oxy-carbonsäuren 58.  
 Oxyoxoverbindungen 51.  
 Oxyverbindungen 35.  
 Hydroxylaminodihydrocarvoxim 43.  
 — umbellulon, Oxim des 44.  
 Hydroxylaminodimethylbenzol 28, 29, 30.  
 — cyclohexanon, Oxim des 39.  
 — cyclohexenolon, Oxim des 51.  
 — cyclohexenon 42.  
 Hydroxylamino-diphenylmethan 32.  
 — hydrazine 659.  
 Hydroxylaminohydrocumarhydroxamsäure 59.  
 — hydroxamsäureoximhydrat 60.  
 Hydroxylaminohydrozimt-hydroxamsäureoximhydrat 55.  
 — säure 54, 55.  
 Hydroxylaminoiso-amylidenphenylhydrazin 248.  
 — phthalsäuredimethylester 57.  
 Hydroxylamino-menthan 1.  
 — menthandion, Oxim des 49.  
 — menthanon 41; Oxim 40, 41, 42.  
 — menthen 2.  
 — menthenon, Oxim des 43.  
 — menthon 41.  
 — menthonoxim 42.  
 — mesitylen 31.  
 Hydroxylaminomethoxybenzol 35.  
 — benzylmenthanon 52.  
 — methylbenzol 37.  
 Hydroxylaminomethylbenzol 13, 14, 15, 17.  
 — chlorphenylcyclohexanon, Oxim des 46.  
 — cyclohexanon, Oxim des 39.  
 Hydroxylaminomethylenchlorphenylhydrazin 423.  
 — phenylhydrazin 234.  
 Hydroxylaminomethylmethoxyäthenylcyclohexan 2.  
 Hydroxylaminomethylmethoxyäthyl-bicyclohexanon, Oxim des 44.  
 — cyclohexan 1.  
 — cyclopentanon 40.  
 Hydroxylaminomethyl-pentan, Phenylhydrazon des 410.  
 — phenylcyclohexanon, Oxim des 46.  
 Hydroxylamino-naphthalin 32.  
 — naphthochinonacetylimid 50.  
 Hydroxylaminooximino-menthon 49.  
 — phenylheptylencarbon-säure 63.  
 — styrylcapronsäure 63.  
 Hydroxylaminooxo-carbonsäure 63.  
 — sulfonsäure 63.  
 Hydroxylaminooxy-benzylacetone 52.  
 — benzyloxybenzalacetoxim 52.  
 — carbonsäuren 58.  
 — chinonoxim 52.  
 — methylbenzol 38.  
 — oxosulfonsäuren 63.  
 Hydroxylaminooxyphenylpropionhydroxam-säure 59.  
 — säureoximhydrat 60.  
 Hydroxylaminophenetol 35, 36.  
 Hydroxylaminophenyl-allylacetophenon, Oxim des 48.  
 — butyropheon 47.  
 — butyropheonphenylhydrazon 410.  
 — dimethylaminophenyläthylbenzylketon 65.  
 — essigsäureäthylester 54.  
 — hydrazonoacetophenonoxim 352.  
 — milchsäuremethylketon 52.  
 — propionhydroxamsäureoximhydrat 55.  
 — propionsäure 54, 55.  
 — propiophenon, Oxim des 47.  
 Hydroxylaminopropylidenphenylhydrazin 246.  
 Hydroxylaminostyrylpropionhydroxam-säure 57.  
 — säureoximhydrat 57.  
 Hydroxylamino-terephthalsäuredimethylester 57.  
 — tetrahydrocarvoxim 40, 41.  
 — toluol 13, 14, 15, 17.  
 — tolylpropionsäure 56.  
 Hydroxylaminotrimethylbenzol 31.  
 — bicycloheptan 2.  
 — cyclohexanon, Oxim des 40.  
 — cyclopentenon, Oxim des 42.  
 Hydroxylaminotrimethyl-methylenbicycloheptanon 44.  
 — triphenylmethan 33.  
 Hydroxylamino-triphenylmethan 33.  
 — xylo 28, 29, 30.  
 Hydrozimsäurephenylhydrazid 263.
- I.
- Imino-äthylchlorphenylhydrazin 427.  
 — äthylphenylhydrazin 243.  
 — äthylphenylhydrazinsulfonsäure 641.  
 — benzylphenylhydrazin 256.  
 — chlorphenylhydrazinoessigsäureäthylester 428.  
 — diacetaldehydbisphenylhydrazon 397.  
 — isobutyrylphenylhydrazinoacetoneitril 269.  
 — phenyläthylphenylhydrazin 262.  
 Iminophenylhydrazino-acetamidoxim 267.  
 — acetoneitril 266.  
 — acetophenylhydrazon 342.  
 — acetophenon 351.  
 — essigsäure 265.  
 — essigsäurephenylhydrazid 268.  
 — thioacetamid 269.  
 Iminophenylhydrazono-buttersäureäthylester 361.  
 — buttersäureitril 364.  
 — phenylpropandicarbon-säureäthylesternitril 387.  
 Iminophenylisobutyrylhydrazinoacetoneitril 269.  
 Iminotolylhydrazinoessigsäure-äthylester 517.  
 — amid 518.  
 Ironbromphenylhydrazon 436.  
 Isoacetophoronphenylhydrazon 132.  
 Isoamyl-acetylphenylhydrazin 244.  
 — diphenylsemicarbazid 303.  
 — diphenylthiosemicarbazid 303.  
 Isoamyliden-diphenylhydrazin 130.  
 — nitrophenylhydrazin 469.  
 — phenylhydrazin 130.  
 Isoamylphenyl-acetylhydrazin 244.  
 — dinitrophenylhydrazin 490.  
 — hydrazin 121.  
 — hydrazinjodisoamylat 121.

- Isoamylphenyl-trimethyl-  
 phenylsemicarbazid 303.  
 — trinitrophenylhydrazin  
 495.  
 Isoamylphosphinsäurebis-  
 phenylhydrazid 420.  
 Isobutyl-acetylphenylhydr-  
 azin 244.  
 — brenztraubensäurephenyl-  
 hydrazon 347.  
 — carvacrylketonphenyl-  
 hydrazon 144.  
 — diphenylthiosemicarbazid  
 303.  
 — glyoxalbisnitrophenylhydr-  
 azon 472.  
 Isobutyliden-diphenylhydr-  
 azin 130.  
 — methylphenylhydrazin  
 130.  
 — nitrophenylhydrazin 469.  
 — phenylhydrazin 130.  
 Isobutylphenyl-acetylhydr-  
 azin 244.  
 — dinitrophenylhydrazin 490.  
 — hydrazin 121.  
 — trinitrophenylhydrazin  
 495.  
 Isobutylthiophosphinsäurebis-  
 phenylhydrazid 421.  
 Isobutyraldehyd-diphenyl-  
 hydrazon 130.  
 — methylphenylhydrazon  
 130.  
 — nitrophenylhydrazon 469.  
 — phenylhydrazon 130.  
 Isobutyrophenonphenylhydr-  
 azon 142.  
 Isobutyryl-ameisensäurephe-  
 nylhydrazon 346.  
 — diphenylhydrazin 247.  
 — formaldehydbisphenyl-  
 hydrazon 160.  
 — formaldehydphenylosazon  
 160.  
 — methylphenylhydrazin  
 247.  
 — naphthylhydrazin 564,  
 572.  
 — phenylhydrazin 247.  
 — phenylhydrazonoamino-  
 acetonnitril 269.  
 — tolylhydrazin 500, 517.  
 Isocampher-chinonphenyl-  
 hydrazon 165.  
 — phoron, Oxaminooxim aus  
 40.  
 Iso-caproylphenylhydrazin  
 248.  
 — eugenolacetonylätherphe-  
 nylhydrazon 186.  
 — eugenoxyacetophenonphe-  
 nylhydrazon 194.  
 — ironbromphenylhydrazon  
 436.  
 Isolaunolsäurephenylhydr-  
 azid 250.  
 Isonitroso- s. auch Oximino-.  
 Isonitrosoacetessigsäure-  
 äthylesterphenylhydr-  
 azon 361.  
 — anilid, Phenylhydrazon des  
 363.  
 — methylphenylhydrazid,  
 Phenylhydrazon 364:  
 Bromphenylhydrazon  
 447.  
 Isonitrosoaceton-äthoxyphe-  
 nylhydrazon 599.  
 — chlorphenylhydrazon 426.  
 — methylphenylhydrazon  
 157.  
 — phenylhydrazon 155.  
 Isonitroso-äthylisoamylketon-  
 phenylhydrazon 162.  
 — äthylisobutylketonphenyl-  
 hydrazon 161.  
 — äthylisohexylketonphenyl-  
 hydrazon 163.  
 — campherphenylhydrazon  
 165.  
 — lävulinsäurephenylhydr-  
 azon 365.  
 — nitrobenzalacetophenyl-  
 hydrazon 171.  
 — phenylacetaldehydnitro-  
 methylphenylhydrazon  
 530.  
 — phenylacetophenylhydr-  
 azon 168.  
 — propiophenonbromphenyl-  
 hydrazon 438.  
 — propiophenonphenylhydr-  
 azon 168.  
 Isophenanthroxylen-acetessig-  
 säureäthylesterphenyl-  
 hydrazon 392.  
 — phenylacetophenylhydr-  
 azon 202.  
 Isophthalaldehydsäure-nitril-  
 phenylhydrazon 352.  
 — phenylhydrazon 352.  
 Isophthalylbiscyanessigsäure-  
 äthylesterbisphenylhydr-  
 azon 388.  
 Isopropyl- s. auch Metho-  
 äthyl-.  
 Isopropyl-acetophenonphenyl-  
 hydrazon 143.  
 — acetylphenylhydrazin 244.  
 — acetylvaleriansäure, Phe-  
 nylhydrazon der 348.  
 — diphenylsemicarbazid 303.  
 — diphenylthiosemicarbazid  
 303.  
 — hydracrylsäurephenyl-  
 hydrazid 325.  
 Isopropyliden-acetophenon-  
 phenylhydrazon 147.  
 — bromphenylhydrazin 435.  
 Isopropyliden-chlorphenyl-  
 hydrazin 426.  
 — dinitrophenylhydrazin 490.  
 — diphenylhydrazin 576.  
 — fluorenylhydrazin 579.  
 Isopropylidenhydrazino-ben-  
 zoesäure 628.  
 — benzoessäureäthylester 628.  
 — benzolsulfonsäure 640.  
 — benzophenon 620.  
 Isopropyliden-jodphenylhydr-  
 azin 454.  
 — methylphenylhydrazin  
 129.  
 — naphthylhydrazin 563,  
 569.  
 — nitrophenylhydrazin 454,  
 461, 469.  
 — phenylhydrazin 129.  
 — tolylhydrazin 506, 513.  
 — trinitrophenylhydrazin 495.  
 Isopropyl-isopropenylketon-  
 nitrophenylhydrazon 470.  
 — lävulinsäurephenylhydr-  
 azon 347.  
 Isopropylphenyl-acetylhydr-  
 azin 244.  
 — dinitrophenylhydrazin 490.  
 — hydrazin 121.  
 — trimethylphenylsemicar-  
 bazid 303.  
 — trinitrophenylhydrazin  
 495.  
 Isopurpursäure 61.  
 Isorhamnonsäurephenylhydr-  
 azid 330.  
 Isovaleral- s. Isoamyliden-.  
 Isovaleraldehyd-diphenyl-  
 hydrazon 130.  
 — nitrophenylhydrazon 469.  
 — phenylhydrazon 130.  
 Isovaler-hydroxamsäurephe-  
 nylhydrazon 248.  
 — hydroximsäurephenyl-  
 hydrazid 248.  
 Isovaleryliden- s. Isoamyliden.  
 Isovaleryl-methylphenylhydr-  
 azon 248.  
 — phenylhydrazin 248.  
 Isovanillinbenzoatphenyl-  
 hydrazon 205.

## J.

- Jod-äthylidenphenylhydrazin  
 454.  
 — anisaldehydphenylhydr-  
 azon 193.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 136.  
 — benzalphenylhydrazin 454.  
 — benzolthiosulfonacetessig-  
 säurephenylhydrazid,  
 Phenylhydrazon des 389.

Jodbenzoltiosulfonsäurecarb-  
oxyacetonylester, Phenyl-  
hydrazonphenylhydraz-  
azid des 389.

Jod-benzoylphenylhydrazin  
257.

— hydrazinotoluol 505.

— hydrazobenzol 453.

— isopropylidenphenylhydr-  
azin 454.

Jodmethyl-benzalphenylhydr-  
azin 505.

— phenylhydrazin 505.

Jodnitro-benzaldehydphenyl-  
hydrazon 138.

— benzolazomethan 308.

— methylphenylhydrazin  
308.

— methylenolythydrazin 522.

— phenylhydrazonomethan  
308.

— toluolazomethan 522.

Jodphenyl-carboxyacetonyl-  
disulfoxid, Phenylhydr-  
azonphenylhydrazid des  
389.

— hydrazin 453.

Jononbromphenylhydrazon  
436.

## K.

Ketipinsäurediäthylester-bis-  
phenylhydrazon 384.

— phenylosazon 384.

Keto- s. auch Oxo-.

Keto-acetylhydrindenphenyl-  
hydrazon 172.

— azelainsäure, Phenylhydr-  
azon der 378.

— behensäurephenylhydrazid  
348.

— diisonitrosohexamethylen  
36.

— pentose aus Rohformose,  
Methylphenylosazon der  
219.

Ketopinsäure, Phenylhydr-  
azon der 349.

Keto-terpinphenylhydrazon  
203.

— tetrahydronaphthalin, Phenyl-  
hydrazon 146; Brom-  
phenylhydrazon 743.

Kohlensäurebis-bromphenyl-  
hydrazon 446.

— jodphenylhydrazon 453.

— methoxyphenylhydrazon  
600.

— nitrophenylhydrazon 459,  
480.

— phenylhydrazon 308.

— tolylhydrazon 522.

Kohlensäurediphenylhydr-  
azon 310.

Kohlensäureoxim-chlorphe-  
nylhydrazon 423.

— dimethylphenylhydrazon  
550.

— methoxyphenylhydrazon  
594.

— naphthylhydrazon 566,  
574.

— nitrophenylhydrazon 480.

— phenylhydrazon 308.

Kohlensäurephenylhydrazon-  
acetylphenylhydrazon  
310.

— acetyltolylhydrazon 522.

— diphenylsemicarbazon 316.

— tolylhydrazon 522.

Kohlensäuretolylhydrazon-  
acetylphenylhydrazon  
522.

— phenyltolylsemicarbazon  
523.

Koprinbromidphenylhydrazon  
398.

Kresolpurpursäure 59, 62.

Kresoxy-acetaldehydphenyl-  
hydrazon 185.

— acetonphenylhydrazon 186.

Kresyl- s. auch Tolyl-.

Kresylpurpursäure 59, 62.

Krokonsäurephenylhydrazon  
220.

Kryogenin 629.

## L.

Lävulinaldehyd-bisnitrophe-  
nylhydrazon 472.

Lävulinsäureäthylester-me-  
thylphenylhydrazon 346.

— naphthylhydrazon 574.

— phenylhydrazon 346.

Lävulinsäure-naphthylhydr-  
azon 574.

— nitrophenylhydrazon 481.

— phenylhydrazid, Phenyl-  
hydrazon des 346.

— phenylhydrazon 346.

Lapacholphenylhydrazon 209.

Lauren, Oxaminooxim aus  
40.

Laurinoylphenylhydrazin 249.

Lyxonsäurephenylhydrazid  
330.

Lyxose-nitrophenylhydrazon  
476.

— phenylbenzylhydrazon  
537.

## M.

Maleinaldehydsäurephenyl-  
hydrazon 348.

Maleinsäureamidphenylhydr-  
azid 274.

Malonaldehydsäureäthylester-  
bromphenylhydrazon  
447.

— phenylhydrazon 343.

Malonaldehydsäure-amid.

Phenylhydrazon des 343.

— methylesterphenylhydr-  
azon 343.

Malonsäureäthylester-nitroso-  
phenylhydrazid 418.

— phenylhydrazid 272.

Malonsäure-bisphenylhydr-  
azid 272.

— phenylhydrazid 271.

— phenylhydrazidphenyl-  
hydrazid 272.

— tolylhydrazid tolylhydr-  
azid 518.

Malonyl-bisaminobenzoessäure-  
bisphenylhydrazid 408.

— dianthranilsäurebisphenyl-  
hydrazid 408.

Mandelsäure-nitrosophenyl-  
hydrazid 419.

— phenylhydrazid 327.

Manno-heptonsäurephenyl-  
hydrazid 333.

— heptosephenylhydrazon  
230.

Mannonononsäurephenylhydr-  
azid 335.

Mannononosephenylhydrazon  
232.

Mannonsäurephenylhydrazid  
332.

Manno-octonsäurephenyl-  
hydrazid 335.

— octosephenylhydrazon 232.

— pentaoxypimelinsäurebis-  
phenylhydrazid 335.

Mannose-äthylphenylhydr-  
azon 223.

— allylphenylhydrazon 223.

— diphenylhydrazon 224.

— isoamylphenylhydrazon  
223.

— methylphenylhydrazon  
223.

— naphthylhydrazon 571.

— nitrophenylhydrazon 457,  
464, 477.

— phenylbenzylhydrazon  
538.

— phenylhydrazon 223.

Mannozuckersäurebisphenyl-  
hydrazid 334.

Menthandiolon, Phenylhydr-  
azon des 203.

Menthanon, Phenylhydrazon  
des 132.

Menthenon, Oxaminooxim aus  
40; Phenylhydrazon des  
133.

Mention-menthylhydrazon 66.  
— phenylhydrazon 132.

- Menthonylbenzhydroxim-  
säure 41, 42.  
 Menthyl-hydrazin 66.  
 — hydroxylamin 1.  
 Menthylidenmenthylhydrazin  
66.  
 Menthylphenylthiosemicarb-  
azid 67.  
 Mesitonsäure-nitrophenyl-  
hydrazon 481.  
 — phenylhydrazon 347.  
 Mesityl- s. (2.4.6-)Trimethyl-  
phenyl-  
 Mesoweinsäurebisphenylhydr-  
azid 331.  
 Mesoxalaldehydsäure-äthyl-  
esterbisphenylhydrazon  
358.  
 — bisnaphthylhydrazon 567.  
 — bisphenylhydrazon 357.  
 — bistolyldiazon 524.  
 — nitrilbisphenylhydrazon  
358.  
 Mesoxaldialdehydtrisphenyl-  
hydrazon 178.  
 Mesoxalsäureäthylesternitril-  
acetylphenylhydrazon  
373.  
 — acetyltolyldiazon 527.  
 — äthoxyphenylhydrazon  
601.  
 — äthylnitrophenylhydrazon  
467.  
 — äthylphenylhydrazon 373.  
 — benzoylnitrophenylhydr-  
azon 467.  
 — benzoylphenylhydrazon  
374.  
 — bromphenylhydrazon 434.  
 — carbäthoxyphenylhydr-  
azon 374.  
 — carbomethoxyphenylhydr-  
azon 627.  
 — carboxyphenylhydrazon  
627, 630.  
 — dibromphenylhydrazon  
450.  
 — dimethylphenylhydrazon  
551.  
 — methoxyphenylhydrazon  
595, 601.  
 — naphthylhydrazon 567,  
575.  
 — nitrophenylbenzoylhydr-  
azon 467.  
 — nitrophenylhydrazon 460,  
466, 483.  
 — oxyphenylhydrazon 594,  
596, 601.  
 — phenylhydrazon 371.  
 — sulfophenylhydrazon 642.  
 — tolyldiazon 503, 526.  
 — tribromphenylhydrazon  
452.  
 Mesoxalsäureäthylester-nitril-  
trimethylphenylhydrazon  
557.  
 — phenylhydrazon 370.  
 — tolyldiazon 526.  
 Mesoxalsäureamidnitril, Phe-  
nylhydrazon des 373.  
 Mesoxalsäureamidnitril-ace-  
tylphenylhydrazon 374.  
 — acetyltolyldiazon 527.  
 — äthylphenylhydrazon 373.  
 Mesoxalsäure-bisacetylhydr-  
azid, Tolyldiazon des  
527.  
 — bismethylamid, Phenyl-  
hydrazon 371; Nitro-  
phenylhydrazon 460, 466,  
483; Tolyldiazon 526.  
 — bismethylamidcarboxy-  
phenylhydrazon 627, 630,  
632.  
 — carboxyphenylhydrazon  
630, 632.  
 Mesoxalsäurediäthylester-  
bromphenylhydrazon 448.  
 — carboxyphenylhydrazon  
627.  
 — phenylhydrazon 371.  
 Mesoxalsäure-diamid, Phenyl-  
hydrazon 371; Bromphe-  
nylhydrazon 448; Nitro-  
phenylhydrazon 466, 483;  
Tolyldiazon 526; Meth-  
oxyphenylhydrazon 595.  
 — diamidcarboxyphenyl-  
hydrazon 627, 630, 632.  
 — dianilid, Phenylhydrazon  
des 371.  
 — dihydrazid, Tolyldiazon  
des 527.  
 Mesoxalsäuredimethylester-  
carboxyphenylhydrazon  
627, 630, 632.  
 — dimethylphenylhydrazon  
551.  
 — methoxyphenylhydrazon  
595, 601.  
 — nitrophenylhydrazon 460,  
466, 483.  
 — phenylhydrazon 370.  
 — tolyldiazon 503, 510,  
525.  
 Mesoxalsäuredinitril-acetyl-  
phenylhydrazon 374.  
 — phenylhydrazon 373.  
 Mesoxalsäurementhylester-  
nitril-bromphenylhydr-  
azon 448.  
 — tolyldiazon 526.  
 Mesoxalsäuremethylanilid,  
Phenylhydrazon des 371.  
 Mesoxalsäuremethylester-  
acetylhydrazid, Toly-  
ldiazon des 527.  
 Mesoxalsäuremethylester-  
benzalhydrazid, Toly-  
ldiazon des 526.  
 — hydrazid, Tolyldiazon  
des 526.  
 — isopropylidenhydrazid,  
Tolyldiazon des 526.  
 — nitrilphenylhydrazon 371.  
 — nitriltolyldiazon 503,  
526.  
 — phenylhydrazon 370.  
 Mesoxalsäurenitril-acetylphe-  
nylhydrazon 373.  
 — acetyltolyldiazon 527.  
 — äthylphenylhydrazon 373.  
 — methoxyphenylhydrazon  
595.  
 — naphthylhydrazon 567,  
575.  
 — phenylhydrazon 371.  
 — tolyldiazon 503.  
 — trimethylphenylhydrazon  
557.  
 Mesoxalsäurephenylhydrazon  
370.  
 Meta-purpursäure 58.  
 — saccharinsäurephenylhydr-  
azid 330.  
 — saccharopentosephenyl-  
benzylhydrazon 537.  
 Methoäthylmethylalcyelo-  
hexen, Phenylhydrazon  
des 133.  
 Methoxyaceton-nitrophenyl-  
hydrazon 475.  
 — phenylhydrazon 185.  
 Methoxy-acetonylidenphenyl-  
hydrazin 593.  
 — acetophenonphenylhydr-  
azon 194.  
 Methoxyacetoxy-allylhydr-  
azobenzol 614.  
 — benzophenonphenylhydr-  
azon 208.  
 — methylallyldiazobenzol  
615.  
 — methylhydrazobenzol 614.  
 Methoxyallylchinon-brom-  
phenylhydrazon 433, 440.  
 — chlorphenylhydrazon 427.  
 — dichlorphenylhydrazon  
430.  
 — dimethylphenylhydrazon  
550, 553.  
 — naphthylhydrazon 571.  
 — nitrophenylhydrazon 457,  
464.  
 — phenylhydrazon 208.  
 — tolyldiazon 499, 507,  
515.  
 Methoxyallylphenoxy-aceton-  
phenylhydrazon 186.  
 — essigsäurephenylhydrazid  
321.

- Methoxyamino- s. Methoxyl-  
 amino-.  
 Methoxybenzal- s. Anisal-  
 Methoxy-benzaldehydmethyl-  
 phenylhydrazon 191.  
 — benzalphenylhydrazin 593.  
 Methoxybenzazo-cyanessig-  
 säure 595.  
 — cyanessigsäureäthylester  
 595, 601.  
 — malonsäuredimethylester  
 595, 601.  
 — nitropropylen 599.  
 Methoxybenzophenon-diphe-  
 nylhydrazon 199.  
 — phenylhydrazon 199.  
 Methoxybenzoyl- s. auch Ani-  
 soy-  
 Methoxybenzoyloxybenz-  
 aldehydphenylhydrazon  
 205.  
 Methoxybenzyl- s. auch Ani-  
 syl-  
 Methoxybenzyl-aminoacet-  
 aldehydphenylhydrazon  
 397.  
 — hydroxylamin 37.  
 Methoxychinon-imidphenyl-  
 hydrazon 204.  
 — naphthylhydrazon 564,  
 571.  
 — nitrophenylhydrazon 457,  
 463.  
 Methoxydibenzoyloxy-benz-  
 zoylmethylaminoäthyl-  
 phenanthrenchinonphe-  
 nylhydrazon 406.  
 — methylbenzoylaminoäthyl-  
 phenanthrenchinonphe-  
 nylhydrazon 406.  
 Methoxy-dibrompropylchi-  
 nonphenylhydrazon 207.  
 — diphenylharnstoff 9.  
 — hippuraldehydphenylhy-  
 drazon 398.  
 — hydrazinomethylbenzol  
 607.  
 Methoxyhydroxylamino-benz-  
 zol 35.  
 — benzylmenthanon 52.  
 — methylbenzol 37.  
 Methoxylaminohydrozimt-  
 säure 55.  
 Methoxymethyl-äthylketon-  
 phenylhydrazon 187.  
 — isophthalaldehydbisphe-  
 nylhydrazon 208.  
 — phenylhydrazin 607.  
 Methoxy-nitroallylidenphe-  
 nylhydrazin 599.  
 — phenacyloxybenzaldehyd-  
 phenylhydrazon 205.  
 Methoxyphenyl-acetylhydr-  
 azin 594, 599.  
 — anisylharnstoff 37.  
 Methoxyphenyl-benzylharn-  
 stoff 24.  
 — brenztraubensäurephenyl-  
 hydrazon 391.  
 — carbazinsäureäthylester  
 600.  
 — carboxyacetyldisulf-  
 oxyd, Phenylhydrazon  
 phenylhydrazid des 390.  
 — dithiocarbazinsäure 594.  
 — glyoxylsäurephenylhydr-  
 azon 391.  
 — hydrazin 592, 597.  
 Methoxyphenylhydrazincar-  
 bonsäure-äthylester 600.  
 — äthylestercarbonsäure-  
 chlorid 600.  
 Methoxyphenyl-hydrazin-  
 dithiocarbonsäure 594.  
 — hydrazinoameisensäure-  
 äthylester 600.  
 — hydrazinoessigsäure 600.  
 — hydrazinsulfonsäure 595,  
 602.  
 — hydrazonoessigsäure 269.  
 — hydrazonoessigsäure-  
 methylester 269.  
 — hydroxylamin 35.  
 Methoxyphenylnitrobenzal-  
 hydrazinoessigsäure 600.  
 Methoxyphenylnitroformal-  
 dehyd-methylphenyl-  
 hydrazon 327.  
 — nitrophenylhydrazon 480.  
 — phenylhydrazon 326.  
 Methoxyphenyl-nitrosoform-  
 aldehydphenylhydrazon  
 326.  
 — propiophenonnitrophenyl-  
 hydrazon 457.  
 Methoxypropenylchinon-  
 naphthylhydrazon 564,  
 571.  
 — nitrophenylhydrazon 457,  
 476.  
 — phenylhydrazon 208.  
 — tolylhydrazon 499, 507.  
 Methoxy-propenylphenoxy-  
 acetophenylhydrazon  
 186.  
 — salicylalphenylhydrazin  
 593.  
 — uvitinaldehydbisphenyl-  
 hydrazon 208.  
 — zimaldehydphenylhydr-  
 azon 198.  
 Methyl-acetaminophenylhydr-  
 azon 650.  
 — acetessigsäureäthylester-  
 phenylhydrazon 346.  
 — acetonylecarbinolphenyl-  
 hydrazon 187.  
 — acetonylidenphenylhydr-  
 azon 156.  
 Methyl-acetophenonphenyl-  
 hydrazon 142.  
 — acetylhydrazobenzol 516.  
 — acetylphenylhydrazin 244.  
 — äpfelsäurebisphenylhydr-  
 azid 329.  
 — äthoxynaphthylketon-  
 phenylhydrazon 198.  
 Methyläthyl-aminobenz-  
 aldehydphenylhydrazon  
 400.  
 — brenztraubensäurephenyl-  
 hydrazon 347.  
 — diphenylthiosemicarbazid  
 302.  
 — formylphenylhydrazin 234.  
 Methyläthylidenphenylhydr-  
 azon 128.  
 Methyläthylketon-diphenyl-  
 thiosemicarbazon 281.  
 — methylphenylhydrazon  
 130.  
 — nitrophenylhydrazon 469.  
 — phenylhydrazon 130.  
 — phenylsemicarbazon 281.  
 Methyläthyl-malonsäure-  
 methylphenylhydrazid  
 273.  
 — phenylformylhydrazin 234.  
 — phenylhydrazin 120.  
 Methylallylthioureidoisobutyl-  
 ketonphenylhydrazon  
 398.  
 Methylamino-äthylidenphe-  
 nylhydrazin 243.  
 — amylketonphenylhydrazon  
 398.  
 Methylaminobenzaldehyd-  
 nitrophenylhydrazon 485.  
 — phenylhydrazon 399, 400.  
 Methylamino-benzalphenyl-  
 hydrazin 257.  
 — benzalazocrotonsäure-  
 äthylester 361.  
 — formylphenylhydroxyl-  
 amin 9.  
 — methylbenzaldehydphe-  
 nylhydrazon 402.  
 — methylenphenylhydrazin  
 234.  
 — phenylhydrazin 650.  
 — thioformylphenylhydro-  
 xylamin 9.  
 — toluylaldehydphenylhydr-  
 azon 402.  
 Methylaminiformyl-anisyl-  
 hydroxylamin 37.  
 — benzylhydroxylamin 24.  
 — phenylhydroxylamin 9.  
 Methylanilino-isopropylketon-  
 phenylhydrazon 398.  
 — pentadienal, Phenylhydr-  
 azon des 398.  
 Methylanisalphenylhydrazin  
 194.



- Methyl-anisoylphenylhydrazin 326.  
 — anisylanilinoformylhydroxylamin 37.  
 Methylbenzal-acetonphenylhydrazon 146, 147.  
 — desoxybenzoinphenylhydrazon 154.  
 — hydrazinobenzolsulfonsäure 641.  
 Methylbenzalphenylhydrazin 138.  
 — hydrazinoacetylarnstoff 318.  
 Methyl-benzaminobenzalphenylhydrazin 257.  
 — benzhydrylketonphenylhydrazon 149.  
 Methylbenziminobenzylphenylhydrazin 257.  
 Methylbenzochinon- s. Methylchinon.  
 Methylbenzophenon-diphenylhydrazon 149.  
 — phenylhydrazon 149.  
 Methylbenzoyl-phenylhydrazin 257.  
 — vinylchinonphenylhydrazon 182.  
 Methylbenzyl- s. auch Tolubenzyl-.  
 Methylbenzyl-anilinoformylhydroxylamin 24.  
 — benzalthiosemicarbazid 541.  
 Methylbenzylidiketon-bisphenylhydrazon 170.  
 — phenylsazon 170.  
 Methylbenzyllessigsäurephenylhydrazid 263.  
 Methylbenzylketon-nitrophenylhydrazon 471.  
 — phenylhydrazon 142.  
 Methyl-benzylthiosemicarbazid 541.  
 — bornylhydrazin 67.  
 Methylbromoxynaphthylketon-bromphenylhydrazon 439.  
 — nitrophenylhydrazon 463.  
 — phenylhydrazon 198.  
 Methyl-bromphenylthiosemicarbazid 434, 445.  
 — butanolonal, Bisphenylhydrazon des 203.  
 — butanolonal, Bisphenylhydrazon des 160.  
 Methylbutylketon-methylphenylhydrazon 131.  
 — phenylhydrazon 131.  
 Methylbutyropheanonphenylhydrazon 143.  
 Methylcarbaminy- s. Methylaminoformyl-.
- Methylchinon- s. auch Tolu- chinon-.
- Methylchinon-bromphenylhydrazon 432, 433.  
 — chlorphenylhydrazon 424, 426.  
 — dimethylphenylhydrazon 548, 549.  
 — imidphenylhydrazon 167.  
 — imidtolylhydrazon 514.  
 — naphthylhydrazon 563, 570.  
 — nitrophenylhydrazon 456, 462, 473.  
 — phenylhydrazon 167.  
 — sulfonsäurephenylhydrazon 396.  
 — tolylhydrazon 498, 507, 514.  
 Methylchlorphenyl-cyclohexanon, Oxaminooxim aus 46.  
 — nitrobenzalthiosemicarbazid 425.  
 — thiosemicarbazid 423, 425.  
 Methyl-cuminalacetonphenylhydrazon 147.  
 — cuminylacetonphenylhydrazon 144.  
 Methylcyan-acetophenonphenylhydrazon 354.  
 — hydrindonphenylhydrazon 355.  
 Methylcyclo-hexandiolon, Phenylhydrazon des 203.  
 — hexandion, Bisphenylhydrazon des 164.  
 — hexanoldion, Bisphenylhydrazon des 203.  
 — hexanon, Phenylhydrazon 132; Nitrophenylhydrazon 461; Methylcyclohexylhydrazon 66.  
 — hexanondioxim 36, 37.  
 — hexantrion, Dioxim 37; Trioxim 35; Dioximsemicarbazon 659; Dioximphenylhydrazon und Trisphenylhydrazon 180.  
 — hexantrioxim 35.  
 — hexendion, Bisphenylhydrazon des 165.  
 — hexenoltetron, Bisphenylhydrazon des 220.  
 — hexanon, Oxaminooxim aus 39.  
 — hexenondicarbonensäure-diäthylester, Nitrophenylhydrazon des 484.  
 — hexentetron, Bisphenylhydrazon des 183.  
 — hexentetroncarbonensäure-äthylester, Bisphenylhydrazon des 386.
- Methylcyclohexyl-hydrazin 66.  
 — ketonnitrophenylhydrazon 470.  
 — phenylthiosemicarbazid 66.  
 Methyldecylphenylthiosemicarbazid 295.  
 Methyl-diacetyl-hydrazobenzol 516.  
 — phenylhydrazin 246.  
 Methyl-dibenzoylphenylhydrazin 261.  
 — dichlormethylcyclohexandienon, Bromphenylhydrazon 436; Nitrophenylhydrazon 470.  
 — dimethylphenylthiosemicarbazid 550.  
 — dinitrobenzylketonphenylhydrazon 142.  
 Methyl-diphenyl-acetonphenylhydrazon 149.  
 — acetylthiosemicarbazid 305.  
 — benzalithiosemicarbazid 283.  
 — carbohydrazidcarbonensäure-äthylester 313.  
 — cyclopentenon, Phenylhydrazon des 153.  
 — isothiosemicarbazid 280, 298.  
 — isothiosemicarbaziddithiocarbonensäure 315.  
 — semicarbazidcarbonensäure-äthylester 311.  
 — thiosemicarbazid 296, 302, 303, 304.  
 Methylenbis-benzalphenylhydrazin 139.  
 — benzolazofilicinsäure 185.  
 — bromphenylhydroxylamin 11.  
 — chlorphenylhydroxylamin 11.  
 — dimethylphenylhydroxylamin 30.  
 — hydrazobenzol 126.  
 — hydrazotoluol 512.  
 — methylenphenylhydrazin 126.  
 — oxallessigsäuretetraäthylesterbisphenylhydrazon 388.  
 — phenylhydroxylamin 7.  
 — tolylhydroxylamin 13, 15, 16.  
 Methylen-dinitrophenylhydrazin 490.  
 — diphenylhydrazin 126.  
 — nitrophenylhydrazin 454, 468.  
 Methylenphenyl-benzylhydrazin 534.  
 — hydrazin 126; dimeres 126.

- Methylenphenyl-hydrazino-  
essigsäureanilid 317.  
— methylenaminobenzyl-  
hydrazin 655.  
Methylformyl-chinonphenyl-  
hydrazon 180, 181.  
— phenylhydrazin 234.  
Methylglyoxal-acetylphenyl-  
hydrazon 236.  
— äthylphenylhydrazon 157.  
— benzoylphenylhydrazon  
252.  
Methylglyoxalbis-äthoxy-  
phenylhydrazon 599.  
— nitrophenylhydrazon 472.  
— oxycarboxyphenylhydr-  
azon 636.  
— phenylhydrazon 156.  
Methylglyoxal-methoxyphe-  
nylhydrazon 593.  
— methylphenylhydrazon  
156.  
— naphthylhydrazon 563.  
— nitromethylphenylhydr-  
azon 530.  
— nitrophenylhydrazon 455.  
Methylglyoxaloxim-äthoxy-  
phenylhydrazon 599.  
— chlorphenylhydrazon 426.  
— methylphenylhydrazon  
157.  
— phenylhydrazon 155.  
Methylglyoxalphenylhydrazon  
155.  
Methylglyoxalphenylhydr-  
azon-acetylphenylhydr-  
azon 236.  
— methylphenylhydrazon  
157.  
Methylglyoxal-phenylosazon  
156.  
— tolylhydrazon 513.  
Methyl-heptandione, Phenyl-  
hydrazon der 162, 163.  
— heptanolon, Phenylhydr-  
azon des 187.  
— hexandion, Phenylhydr-  
azon des 161, 162.  
— hexenon, Nitrophenyl-  
hydrazon des 470.  
— hexylcyclohexenon, Phe-  
nylhydrazon des 133.  
— hydrazylsäurephenyl-  
hydrazid 325.  
Methylhydrazino-acetamino-  
benzol 650.  
— aminobenzol 650.  
— benzoesäure 624.  
— benzolsulfonsäure 640.  
Methylhydrindon-benzol 497,  
506, 511.  
— benzolcarbonsäure 625.  
Methylhydrindoncarbon-  
säurenitrilphenylhydr-  
azon 355.  
Methylhydrindonphenylhydr-  
azon 146.  
Methylhydroxylamino-ben-  
zoesäure 53.  
— isobutylketonphenylhydr-  
azon 410.  
— phenylpropionsäure 55.  
— tolylpropionsäure 56.  
Methylimino-äthylphenyl-  
hydrazin 243.  
— benzylphenylhydrazin 257.  
— methylphenylhydrazin  
234.  
— phenylhydrazonobutter-  
säureäthylester 361.  
Methyliso-butyldenphenyl-  
hydrazin 130.  
— butyrylphenylhydrazin  
247.  
— butyrylvaleriansäurenitro-  
phenylhydrazon 481.  
Methylisohexyldiketon-bis-  
phenylhydrazon 163.  
— phenylosazon 163.  
Methylisonitroso-butyketon-  
phenylhydrazon 160.  
— hexylketonphenylhydr-  
azon 162.  
— isoamylketonphenylhydr-  
azon 162.  
— isohexylketonphenylhydr-  
azon 162.  
— nonylketonphenylhydr-  
azon 163.  
— propylketonphenylhydr-  
azon 159.  
Methylisopropylchinon- s.  
auch Thymochinon-  
Methylisopropylchinonsulfon-  
säure-dimethylphenyl-  
hydrazon 551.  
— phenylhydrazon 397.  
— tolylhydrazon 527.  
Methylisopropylidencyclo-  
hexenolon, Phenylhydr-  
azon des 187.  
— pentanon, Phenylhydr-  
azon des 132.  
Methylisopropylidenphenyl-  
hydrazin 129.  
Methylisopropylketon-methyl-  
phenylhydrazon 130.  
— nitrophenylhydrazon 469.  
— phenylhydrazon 130.  
— tolylhydrazon 497.  
Methylisovalerylphenylhydr-  
azin 248.  
Methylävalinsäure-äthyl-  
esterphenylhydrazon 347.  
— phenylhydrazon 347.  
Methyl-malonsäuremethyl-  
phenylhydrazid 273.  
— methoäthenylcyclohexa-  
noncarbonsäurenitril,  
Phenylhydrazon des 349.  
Methylmethopropylcyclo-  
hexenon, Phenylhydr-  
azon des 133.  
— hexenoncarbonsäureäthyl-  
ester, Phenylhydrazon  
des 349.  
Methylmethoxy-äthylketon-  
phenylhydrazon 187.  
— phenylthiosemicarbazid  
594.  
Methylmethylcyclohexenyl-  
ketonphenylhydrazon  
132.  
Methylnaphthyl-ketonphenyl-  
hydrazon 148.  
— thiosemicarbazid 566, 572,  
573.  
Methylnitro-isobutylketon-  
phenylhydrazon 131.  
— methoxybenzalphenyl-  
hydrazin 327.  
— methylenphenylhydrazin  
235.  
Methylnitrophenylcyclo-  
hexanolondicarbonsäure-  
diäthylester, Phenyl-  
hydrazon des 395.  
— hexenon, Phenylhydrazon  
des 148.  
Methylnitrophenylthiosemi-  
carbazid 458, 466, 480.  
Methylnonylketon-nitrophe-  
nylhydrazon 469.  
— phenylhydrazon 131.  
Methyl-octandion, Phenyl-  
hydrazon des 163.  
— oxaleissäurediäthyl-  
esterphenylhydrazon 375.  
— oximinophenylhydrazono-  
buttersäuremethylphe-  
nylhydrazid 365.  
Methyloxy-äthylketonphenyl-  
hydrazon 187.  
— butylketonphenylhydr-  
azon 187.  
Methyloxynaphthylketon-  
bromphenylhydrazon 439.  
— nitrophenylhydrazon 463.  
— phenylhydrazon 198.  
Methyl-oxypropylketonphe-  
nylhydrazon 187.  
— pentandion, Bisphenyl-  
hydrazon des 161.  
— pentenondial, Trisphenyl-  
hydrazon des 180.  
— pentose aus Hühnerweiß,  
Phenylosazon der 219.  
Methylphenyl-acetylhydrazin  
244.  
— acrosazon 227.  
— äthyloncyclopentendion,  
Phenylhydrazon des 181.  
— anilinoformylhydroxyl-  
amin 9.  
— arabinosazon 218.

- Methylphenyl-araboketosazon 218.  
 — benzalhydrazinoacetyl-  
 harnstoff 318.  
 — benzalthiosemicarbazid  
 283.  
 — benzamidrazon 257.  
 — benzoylhydrazin 257.  
 — benzylbenzalisothiosemi-  
 carbazid 541.  
 — benzylisothiosemicarbazid  
 541.  
 — carbazinsäureäthylester  
 301.  
 Methylphenylcyclo-hexa-  
 nolonidicarbonsäuredi-  
 äthylester, Phenylhydr-  
 azon des 395.  
 — hexenon, Oxaminooxim  
 aus 46.  
 — hexenondicarbonsäure-  
 äthylesterphenylhydrazid  
 381.  
 Methylphenyl-diacetylhydr-  
 azin 246.  
 — dibenzoylhydrazin 261.  
 — erythrosazon 210.  
 — formamidrazon 234.  
 — formylhydrazin 234.  
 — fructosazon 226, 227.  
 — galaktosazon 228.  
 — glycerosazon 202.  
 — glykosazon 226, 227.  
 — hydrazin 117, 118.  
 — hydrazincarbonsäureäthyl-  
 ester 301.  
 — hydrazinjodmethylat 119.  
 Methylphenylhydrazino-  
 acetylharnstoff 317.  
 — benzylmalonsäure 635.  
 — phenylisobernsteinsäure  
 635.  
 Methylphenyl-hydrazinsul-  
 fonsäure 416, 640.  
 — isobutyrylhydrazin 247.  
 — isovalerylhydrazin 248.  
 — methylenhydrazinobenzo-  
 phenon 620.  
 — pikrylhydrazin 494.  
 — propionylhydrazin 246.  
 — semicarbazid 288, 301, 302.  
 — semicarbazidcarbonsäure-  
 äthylester 311.  
 — tagatosazon 228.  
 Methylphenylthio-allophan-  
 säurephenylhydrazid 298.  
 — semicarbazid 278, 294, 302.  
 — semicarbazidcarbonsäure  
 313, 314.  
 — ureidoisobutylketonphe-  
 nylhydrazon 398.  
 Methylphenyltrinitrophenyl-  
 hydrazin 494.
- Methyl-phenylxylosazon 218.  
 — pikrylhydrazin 493.  
 — propionylphenylhydrazin  
 246.  
 — propylidenphenylhydrazin  
 129.  
 Methylpropylketon-nitrophe-  
 nylhydrazon 469.  
 — phenylhydrazon 130.  
 Methylrhamnosephenylhydr-  
 azon 216.  
 Methylsalicylal-phenylhydr-  
 azin 191.  
 — tolylhydrazin 515.  
 Methyltetrasephenylbenzyl-  
 hydrazon 537.  
 Methyltolyl-hydrazin 511.  
 — ketonphenylhydrazon  
 142.  
 — thiosemicarbazid 501, 507,  
 509, 519, 520.  
 Methyl-tribromphenylthio-  
 semicarbazid 452.  
 — trichlormethylcyclohexa-  
 dienon, Phenylhydrazon  
 des 134.  
 — trinitrobenzylketonphenyl-  
 hydrazon 142.  
 — trinitrophenylhydrazin  
 493.  
 — zimtaldehydphenylhydr-  
 azon 146.  
 MICHLERSches Keton, Phenyl-  
 hydrazon des 403.  
 Milchsäurealdehyd-nitrophe-  
 nylhydrazon 475.  
 — phenylhydrazon 185.  
 Milchsäurephenylhydrazid  
 323.  
 Monoamine, Hydroxylamino-  
 derivat der 64.  
 Monocarbonsäuren, Hydroxyl-  
 aminoderivat der 53.  
 Monohydrazine  
 $C_nH_{2n+2}N_2$  66.  
 —  $C_nH_{2n}N_2$  67.  
 —  $C_nH_{2n-4}N_2$  67.  
 —  $C_nH_{2n-6}N_2$  560.  
 —  $C_nH_{2n-12}N_2$  576.  
 —  $C_nH_{2n-14}N_2$  579.  
 —  $C_nH_{2n-16}N_2$  580.  
 —  $C_nH_{2n-20}N_2$  581.  
 Monohydroxylamine  
 $C_nH_{2n+1}ON$  1.  
 —  $C_nH_{2n-1}ON$  2.  
 —  $C_nH_{2n-5}ON$  2.  
 —  $C_nH_{2n-11}ON$  32.  
 —  $C_nH_{2n-13}ON$  32.  
 —  $C_nH_{2n-21}ON$  33.  
 Mucco-bromsäurephenylhydr-  
 azon 348.  
 — phenoxybromsäurephenyl-  
 hydrazon 391.
- N.  
 Naphthaldehydphenylhydr-  
 azon 148.  
 Naphthalinazo-acetessigsäure  
 575.  
 — acetessigsäureäthylester  
 567.  
 — cyanessigsäure 567, 575.  
 — cyanessigsäureäthylester  
 567, 575.  
 — dinitrophenyllessigsäure-  
 methylester 567.  
 — nitroäthan 564, 571.  
 — nitromethan 564.  
 — oxynaphthochinon 570.  
 Naphthalin-sulfonsäureazo-  
 oxynaphthochinon 646.  
 — thiosulfonacetessigsäure-  
 phenylhydrazid, Phenyl-  
 hydrazon des 390.  
 — thiosulfonsäurecarboxy-  
 acetonylester, Phenyl-  
 hydrazonphenylhydrazid  
 des 390.  
 Naphthochinon-anilnaphthyl-  
 hydrazon 563.  
 — benzhydrylphenylhydr-  
 azon 581.  
 — benzoylphenylhydrazon  
 253.  
 — benzylphenylhydrazon  
 577.  
 — brommethylphenylhydr-  
 azon 505, 510, 529.  
 — bromphenylhydrazon 432,  
 433, 438.  
 — bromtetrahydronaphthyl-  
 hydrazon 561.  
 — carbonsäurenaphthylhydr-  
 azon 567.  
 — carbonsäurenitrophenyl-  
 hydrazon 460, 466, 483.  
 — carbonsäurephenylhydr-  
 azon 369.  
 — chlorbrommethylphenyl-  
 hydrazon 529.  
 — chlordibromphenylhydr-  
 azon 451.  
 — chlornaphthylhydrazon  
 575.  
 — chlornitrophenylhydrazon  
 487.  
 — chlorphenylhydrazon 423,  
 424, 426.  
 — dibrommethylphenylhydr-  
 azon 529.  
 — dichlorbromphenylhydr-  
 azon 450.  
 — dichlordimethylphenyl-  
 hydrazon 553.  
 — dichlorphenylhydrazon  
 430, 431.  
 — dimethylphenylhydrazon  
 550, 553.

- Naphthochinondisulfonsäure-chlornitrophenylhydrazon 488.  
 — naphthylhydrazon 567.  
 — phenylhydrazon 397.  
 — tolylhydrazon 504, 527.  
 Naphthochininimid-bromphenylhydrazon 438.  
 — chlorphenylhydrazon 427.  
 — dinitromethylphenylhydrazon 506.  
 — naphthylhydrazon 563, 570.  
 — nitrophenylhydrazon 456, 463, 473.  
 — phenylhydrazon 172.  
 — sulfonsäurephenylhydrazon 397.  
 — tetrahydronaphthylhydrazon 561.  
 — tolylhydrazon 498, 514.  
 Naphthochinon-methylphenylhydrazon 172.  
 — naphthylhydrazon 563, 570.  
 — naphthylimiddimethylphenylhydrazon 550.  
 — nitromethylphenylhydrazon 505.  
 — nitrophenylhydrazon 456, 463, 473.  
 — nitrostilbenylhydrazon 580.  
 — octylphenylhydrazon 560.  
 — phenanthrylhydrazon 581.  
 — phenylbenzylhydrazon 536.  
 — phenylhydrazon 172.  
 — sulfhydrazonnaphthylhydrazon 563.  
 Naphthochinonsulfonsäure-dimethylphenylhydrazon 551.  
 — imidnitrophenylhydrazon 485.  
 — phenylhydrazon 397.  
 — tolylhydrazon 504, 527.  
 Naphthochinon-tetrabromphenylhydrazon 453.  
 — tetrahydronaphthylhydrazon 561.  
 — tolylhydrazon 498, 507, 514.  
 — tribromphenylhydrazon 451.  
 — trichlorphenylhydrazon 431.  
 — trimethylphenylhydrazon 556.  
 Naphthoxy-acetaldehydphenylhydrazon 185.  
 — acetophenylhydrazon 186.  
 Naphthoylessigsäureäthylesterphenylhydrazon 355.  
 Naphthyl-acetylbenzoylhydrazin 564.  
 — acetylhydrazin 564, 571.  
 — äthoxalylhydrazin 565, 572.  
 — aminodiphenylguanidin 565, 573.  
 — aminoformyloxyhydrazonbenzol 598.  
 — aminoguanidin 565, 573.  
 — anilinoformylhydroxylamin 32.  
 — anilinothioformylhydroxylamin 32.  
 — benzoylhydrazin 564, 572.  
 Naphthylcarbaminylls. Naphthylaminoformyl-Naphthyl-carbazinsäureäthylester 565, 572.  
 — carbazinsäurephenylester 572.  
 — carboxyacetonyldisulfoxyd, Phenylhydrazonphenylhydrazid des 390.  
 — dibenzoylhydrazin 565, 572.  
 — dithiocarbazinsäure 566, 574.  
 Naphthylen-bisacetonhydrazon 583.  
 — bisacetophenonhydrazon 584.  
 — bisbrenztraubensäurehydrazon 584.  
 — bisphenylthiosemicarbazid 584.  
 — dihydrazin 583, 584.  
 — disemicarbazid 584.  
 — hydrazin 561, 568.  
 Naphthylhydrazin-carbonsäureäthylester 565, 572.  
 — carbonsäureäthylester-carbonsäurechlorid 566, 574.  
 — carbonsäurephenylester 572.  
 — dithiocarbonsäure 566, 574.  
 Naphthylhydrazino-acetoxymethylbenzol 609.  
 — ameisensäureäthylester 565, 572.  
 — ameisensäurephenylester 572.  
 — methylphenylacetat 609.  
 Naphthyl-hydrazonobenzoylhydrazonobuttersäureäthylester 567, 575.  
 — hydroxylamin 32.  
 — isobutyrylhydrazin 564, 572.  
 — naphthylthiosemicarbazid 566, 574.  
 — purpursäure 60.  
 — semicarbazid 565, 572.  
 Naphthyl-sulfonacetonphenylhydrazon 186.  
 — thiosemicarbazid 566, 573.  
 — toluidinoformylhydroxylamin 32.  
 — triphenylcarbinhydrazin 582.  
 Nitroacetaldehyd- vgl. auch Nitroäthyliden-. Nitroacetaldehyd-chlorphenylhydrazon 428.  
 — dichlorphenylhydrazon 431.  
 — nitrophenylhydrazon 469.  
 — phenylhydrazon 128, 245.  
 — tribromphenylhydrazon 451.  
 — trichlorphenylhydrazon 432.  
 Nitro-acetaminobenzaldehydphenylhydrazon 399, 400, 401.  
 — acetaminomethylbenzolazoäthan 656.  
 — acetophenylhydrazon 129.  
 — acetonylidenphenylhydrazin 455.  
 — acetophenonmethylphenylhydrazon 140.  
 — acetophenonphenylhydrazon 140.  
 Nitroacetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon 238, 239.  
 — benzaldehydphenylhydrazon 190, 193.  
 — methylbenzaldehydacetylphenylhydrazon 239.  
 — methylbenzaldehydphenylhydrazon 195, 196.  
 Nitro-acetylbenzoylphenylhydrazin 465.  
 — acetylphenylhydrazin 458, 464, 478.  
 — acrolein- vgl. Nitroäthyliden-.  
 — äthoxybenzolazopropylen 599.  
 Nitroäthyliden-bromphenylhydrazin 443.  
 — chlorphenylhydrazin 423, 428.  
 — dichlorphenylhydrazin 431.  
 — hydrazinoacetaminotoluol 656.  
 — hydrazinobenzolsulfonsäure 642.  
 — naphthylhydrazin 564, 571.  
 — nitrophenylhydrazin 465.  
 — phenylhydrazin 245, 454, 461, 468.  
 — tolylhydrazin 499, 516.

- Nitroäthyliden-tribromphenylhydrazin 451.  
— trichlorphenylhydrazin 432.
- Nitroallyliden-äthoxyphenylhydrazin 599.  
— bromphenylhydrazin 433.  
— chlorphenylhydrazin 428.  
— hydrazinobenzoessäure 629.  
— methoxyphenylhydrazin 599.  
— phenylhydrazin 249.  
— tolylhydrazin 500, 517.  
— trimethylphenylhydrazin 556.
- Nitro-aminobenzaldehydphenylbenzylhydrazon 543.  
— aminobenzaldehydphenylhydrazon 400, 401.  
— aminohydroxylamino-cyanphenol 65.  
— anisaldehydnitrophenylhydrazon 476.  
— anisaldehydphenylhydrazon 193.
- Nitrobenzal-acetonphenylhydrazon 146.  
— acetophenonphenylhydrazon 152.  
— aminoformylhydrazino-campheroxim 619.  
— aminophenylguanidin 282.  
— bromnitrophenylhydrazin 488, 489.  
— bromphenylhydrazino-essigsäure 446.  
— campherylsemicarbazid, Oxim des 619.  
— chlornitrophenylhydrazin 487.
- Nitrobenzaldehyd-acetylphenylhydrazon 236.  
— äthylbenzylsemicarbazon 541.  
— äthylphenylhydrazon 139.  
— äthylphenylsemicarbazon 282.  
— benzoylphenylhydrazon 252.  
— bisaminobenzylhydrazon 655.  
— bisnitrobenzylhydrazon 547.  
— bromphenylhydrazon 436, 437.  
— bromphenylnitrobenzylhydrazon 545, 546.  
— chlorphenylhydrazon 422.  
— dichlorphenylhydrazon 431.  
— dimethylphenylhydrazon 548.  
— dinitrophenylhydrazon 491.
- Nitrobenzaldehyd-diphenylhydrazon 139.  
— guanylphenylhydrazon 282.  
— jodphenylhydrazon 453.  
— methylchlorphenylthiosemicarbazon 425.  
— methylphenylhydrazon 138, 139.  
— methyltolylhydrazon 513.  
— nitrophenylhydrazon 455, 461, 462, 470.  
— nitrosophenylhydrazon 417.
- Nitrobenzaldehydphenylbenzylhydrazon 535.  
— hydrazon 136, 137.  
— methoxyphenylthiosemicarbazon 594.  
— nitrobenzylhydrazon 545, 546.  
— oxybenzylhydrazon 604.  
— semicarbazon 282.  
— thiosemicarbazon 283.
- Nitrobenzaldehyd-pikrylhydrazon 495.  
— tolyltolylthiosemicarbazon 508.  
— trinitrophenylhydrazon 495.
- Nitrobenzal-dimethylphenylhydrazinoessigsäure 550.  
— divanillinbisphenylhydrazon 229.  
— diveratrumaldehydbisphenylhydrazon 229.  
— methoxyphenylhydrazino-essigsäure 600.  
— nitromethylphenylhydrazin 505, 530.  
— nitrophenylhydrazin 479.  
— phenylhydrazin 259, 455, 461, 470.  
— phenylhydrazincarbon-säureäthylester 281.  
— phenylhydrazinoessigsäure 318.  
— phenylhydrazinoessigsäureäthylester 318.  
— tolylhydrazinoessigsäure 510, 523.
- Nitrobenzolazo-acetessigsäure 459, 482.  
— acetessigsäureäthylester 466, 482; s. auch 459.  
— acetondicarbon-säure-diäthylester 484.  
— acetylaceton 456, 463, 474.  
— äthan 245.  
— äthylalkohol 322.  
— anthramin 473.  
— anthranol 473.  
— benzylaceton 474.  
— benzoylessigsäure 460, 483.
- Nitrobenzolazo-benzylcyanid 351, 459, 482.  
— cyanessigsäureäthylester 460, 466, 483.  
— dimethoxybenzoylacetone 477.  
— essigsäureamid 271.  
— essigsäuremethylester 271.  
— essigsäurenitril 271.  
— malonsäuredimethylester 460, 466, 483.  
— mesityloxydoxalsäure-äthylester 484.  
— methan 235.  
— methoxybenzoylacetone 476.  
— methoxyphenylmethan 326.  
— methylbutan 248.  
— methylpropan 247.  
— nitroäthan 465.  
— nitrophenylmethan 260.  
— oxynaphthochinon 456, 475.  
— phenylmethan 259.  
— phenylnitromethan 479.  
— propan 246.  
— propylen 249.
- Nitrobenzolsulfonsäure-nitrophenylhydrazid 460, 467, 486.  
— phenylhydrazid 414.
- Nitrobenzophenonphenylhydrazon 148.
- Nitrobenzoyl-benzylphenylhydrazin 539.  
— cyanidphenylhydrazon 351.  
— oxybenzaldehydphenylhydrazon 190.  
— phenylbenzylhydrazin 539.  
— phenylhydrazin 257, 458, 465, 479.
- Nitrobenzyl-acetonphenylhydrazon 142.  
— anilinoformylhydroxylamin 27.  
— bromphenylhydrazin 545, 546.  
— formylphenylhydrazin 546.  
— hydroxylamin 26, 27.  
— nitrosohydroxylamin-methyläther 28.  
— phenylhydrazin 544, 546.
- Nitrobrom-benzolazoäthan 443.  
— benzolazopropylen 433.  
— nitrobenzolzophenylmethan 488, 489.
- Nitro-butylidenphenylhydrazin 469.  
— carbomethoxyphenylhydroxylamin 54.  
— carboxybenzolzomethan 629.

- Nitro-carboxybenzolazopropylen 629.  
 — chalkonphenylhydrazon 152.  
 — chinonchlorphenylhydr-  
 azonitrinophenylhydr-  
 azon 495.  
 Nitrochlor-acetaminomethyl-  
 benzaldehydphenylhydr-  
 azon 402, 403.  
 — acetaminotoluyaldehyd-  
 phenylhydrazon 402, 403.  
 — benzolazöathan 423, 428.  
 — benzolazopropylen 428.  
 — nitrobenzolazophenyl-  
 methan 487.  
 Nitrocinnamal-acetonphenyl-  
 hydrazon 147.  
 — phenylhydrazin 455, 462,  
 471.  
 Nitro-cyanbenzylphenylhydr-  
 azin 633.  
 — cyanformaldehydphenyl-  
 hydrazon 271.  
 — diacetylphenylhydrazin  
 458, 465, 478.  
 — dibenzoylphenylhydrazin  
 465.  
 — dibromoxybenzylacetyl-  
 phenylhydrazin 605.  
 — dichlorbenzolazöathan  
 431.  
 Nitrodimethoxy-benzaldehyd-  
 phenylhydrazon 205, 206.  
 — benzylglyoxalbisbrom-  
 phenylhydrazon 440.  
 — benzylglyoxalbisphenyl-  
 hydrazon 211.  
 — benzylglyoxalphenyl-  
 osazon 211.  
 — formylbenzoesäure-  
 diphenylhydrazon 393.  
 — formylbenzoesäurephenyl-  
 hydrazon 393.  
 Nitro-dimethylacetylphenyl-  
 hydrazin 478.  
 — dimethylaminobenzalde-  
 hydphenylhydrazon 399.  
 — dimethylchinonnitro-  
 dimethylphenylhydrazon  
 554.  
 — dioxyacetophenonphenyl-  
 hydrazon 206.  
 — diphenylnitrobenzalbenz-  
 hydrazidin 260.  
 — disulphydrylphenylhydr-  
 azin 486.  
 — fluorenophenylhydrazon  
 150.  
 Nitroformaldehyd-methyl-  
 phenylhydrazon 235.  
 — naphthylhydrazon 564.  
 — phenylhydrazon 235.  
 — sulfophenylhydrazon 641.  
 Nitro-formylphenylhydrazin  
 458, 477.  
 — glyoxylsäureamidphenyl-  
 hydrazon 271.  
 — glyoxylsäuremethylester-  
 phenylhydrazon 271.  
 Nitrohydrazino-benzolsulfon-  
 säure 638, 643, 644.  
 — stilben 580.  
 — toluol 505, 530.  
 — toluolsulfonsäure 644.  
 Nitrohydrazobenzolcarbon-  
 säureäthylester 627, 632.  
 Nitrohydroxylamino-amino-  
 oxybenzonitril 65.  
 — anthrachinon 50.  
 — benzoessäuremethylester  
 54.  
 — cyankresol 59.  
 — cyannaphthol 60.  
 — cyanphenol 58.  
 — cyansalicylsäureäthylester  
 61.  
 Nitrohydroxylaminooxy-  
 benzolcarbonsäureäthyl-  
 esterbiscarbonsäurenitril  
 62.  
 — benzolcarbonsäureäthyl-  
 estercarbonsäureamid  
 carbonsäurenitril 62.  
 — benzonitril 58.  
 — cyanphthalsäureäthyl-  
 esteramid 62.  
 — dicyanbenzoesäureäthyl-  
 ester 62.  
 — hemimellitsäureäthylester-  
 amidnitril 62.  
 — hemimellitsäureäthylester-  
 dinitril 62.  
 — methylbenzonitril 59.  
 — methylecyanbenzamid 62.  
 — methylisophthalsäureamid  
 62.  
 — methylisophthalsäure-  
 amidnitril 62.  
 — naphthoesäurenitril 60.  
 — terephthalsäureäthylester-  
 nitril 61.  
 — terephthalsäureamid 61.  
 — toluylsäurenitril 59.  
 Nitrohydroxylamino-phenyl-  
 glutarsäure 58.  
 — toluol 14, 16.  
 Nitroisomylidenphenyl-  
 hydrazin 248, 469.  
 Nitroisobutyliden-hydrazino-  
 benzolsulfonsäure 642.  
 — phenylhydrazin 247, 469.  
 Nitroiso-butylaldehydphenyl-  
 hydrazon s. Nitroiso-  
 butylidenphenylhydr-  
 azin (S. 247).  
 — nitrosoacetophenylhydr-  
 azon 341.  
 Nitroiso-propylacetophenon-  
 phenylhydrazon 143.  
 — propylidenphenylhydr-  
 azin 454, 461, 469.  
 — valeraldehydphenylhydr-  
 azon 248.  
 Nitroisovanillin-acetatphenyl-  
 hydrazon 205.  
 — benzoatphenylhydrazon  
 205.  
 — phenylhydrazon 205.  
 Nitromalondialdehyd-bis-  
 phenylhydrazon 157.  
 — phenylhydrazon 157.  
 Nitromethoxy-acetoxylbenz-  
 aldehydphenylhydrazon  
 205.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 192.  
 — benzalmethylphenyl-  
 hydrazin 327.  
 — benzalnitrophenylhydr-  
 azin 480.  
 — benzalphenylhydrazin  
 326.  
 — benzolazopropylen 599.  
 — benzoyloxybenzaldehyd-  
 phenylhydrazon 205.  
 Nitromethoxyphenyl-brenz-  
 traubensäurephenyl-  
 hydrazon 391.  
 — formaldehydmethyl-  
 phenylhydrazon 327.  
 — formaldehydnitrophenyl-  
 hydrazon 480.  
 — formaldehydphenylhydr-  
 azon 326.  
 Nitromethyl-acetonliden-  
 phenylhydrazin 530.  
 — acetophenonphenylhydr-  
 azon 142.  
 — benzalacetophenylhydr-  
 azon 147.  
 — benzalacetophenonphenyl-  
 hydrazon 152.  
 — benzaldehydnitrophenyl-  
 hydrazon 471.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 141.  
 — benzalhydrazinobenzol-  
 sulfonsäure 644.  
 — benzalnitrophenylhydr-  
 azin 479.  
 — benzalphenylhydrazin 530.  
 — benzolazooacetessigsäure  
 531.  
 — benzolazobenzoylessig-  
 säure 531.  
 — benzolazobenzylecyanid  
 506, 531.  
 — benzolazophenylnitro-  
 methan 505, 530.  
 — benzophenonphenylhydr-  
 azon 149.

- Nitromethylchinonnitro-  
methylphenylhydrazon  
505.
- Nitromethylen-hydrazino-  
benzoesäure 629.
- hydrazinobenzolsulfon-  
säure 641.
- methylphenylhydrazin  
235.
- naphthylhydrazin 564.
- phenylhydrazin 235, 454,  
468.
- Nitromethyl-nitrobenzal-  
phenylhydrazin 505, 530.
- phenacalphenylhydrazin  
530.
- Nitromethylphenyl-aceton-  
phenylhydrazon 142.
- acetylhydrazin 530.
- brenztraubensäurephenyl-  
hydrazon 354.
- hydrazin 505, 530.
- hydrazindisulfonsäure 506.
- hydroxylamin 14, 16.
- semicarbazid 531.
- Nitromethyl-propiophenon-  
phenylhydrazon 142.
- salicylalphenylhydrazin  
530.
- zimaldehydphenylhydr-  
azon 146.
- Nitro-naphthalinazoäthan  
564, 571.
- naphthalinazomethan 564.
- naphthochinonimidnitro-  
naphthylhydrazon 568.
- naphthoxyacetonphenyl-  
hydrazon 186.
- Nitronitro-äthylidenphenyl-  
hydrazin 465.
- benzalphenylhydrazin 479.
- benzolazoäthan 465.
- benzolazophenylmethan  
479.
- methoxybenzalphenyl-  
hydrazin 480.
- methylbenzalhydrazino-  
benzolsulfonsäure 644.
- methylbenzalphenylhydr-  
azin 479.
- methylbenzolazophenyl-  
methan 505, 530.
- phenylformaldehydphenyl-  
hydrazon 260.
- Nitronitrosobenzalphenyl-  
hydrazin 479.
- Nitrooxy-äthylidenhydr-  
azinobenzolsulfonsäure  
642.
- äthylidenphenylhydrazin  
322.
- aminohydroxylamino-  
benzonitril 65.
- benzaldehydacetylphenyl-  
hydrazon 239.
- Nitrooxy-benzaldehydphenyl-  
hydrazon 193.
- benzylhydrazinobenzol-  
sulfonsäure 640.
- benzylphenylhydrazin-  
sulfonsäure 640.
- Nitrooxyhydroxylamino-  
benzolcarbonsäureäthyl-  
esterbicarbonsäurenitril  
62.
- benzolcarbonsäureäthyl-  
esterbicarbonsäureamid-  
carbonsäurenitril 62.
- benzonitril 58.
- cyanphthalsäureäthyl-  
esteramid 62.
- dicyanbenzoesäureäthyl-  
ester 62.
- hemimellitsäureäthylester-  
amidnitril 62.
- hemimellitsäureäthylester-  
dinitril 62.
- methylbenzonitril 59.
- methylecyanbenzamid 62.
- methylisophthalsäureamid  
62.
- methylisophthalsäure-  
amidnitril 62.
- naphthoesäurenitril 60.
- terephthalsäureäthylester-  
nitril 61.
- terephthalsäureamid 61.
- toluylsäurenitril 59.
- Nitrooxy-methoxybenzalde-  
hydphenylhydrazon 205.
- methoxyformylbenzoe-  
säurephenylhydrazon  
392.
- methylbenzaldehydacetyl-  
phenylhydrazon 239, 240.
- methylbenzaldehydphenyl-  
hydrazon 195, 196.
- zimaldehydphenylhydr-  
azon 197, 198.
- Nitro-phenacalphenylhydr-  
azin 456, 462, 473.
- phenoxyacetonphenyl-  
hydrazon 186.
- Nitrophenyl-acetylbenzoyl-  
hydrazin 465.
- acetylhydrazin 458, 464,  
478.
- benzoylhydrazin 458, 465,  
479.
- benzoylsemicarbazid 466.
- brenztraubensäurephenyl-  
hydrazon 352, 353.
- diacetylhydrazin 458, 465,  
478.
- dibenzoylhydrazin 465.
- dibromoxybenzylacetyl-  
hydrazin 605.
- dinitrophenylhydrazin  
490.
- Nitrophenylformaldehyd-  
bromnitrophenylhydr-  
azon 488, 489.
- chlorinitrophenylhydrazon  
487.
- nitromethylphenylhydr-  
azon 505, 530.
- nitrophenylhydrazon 479.
- phenylhydrazon 259.
- Nitrophenyl-formylhydrazin  
458, 477.
- glykosazon 458, 464, 477.
- Nitrophenylglyoxylsäure-  
äthylesterphenylhydr-  
azon 350.
- methylphenylhydrazon  
351.
- nitrilphenylhydrazon 351.
- phenylhydrazon 350.
- Nitrophenyl-hydrazin 454,  
460, 468.
- hydrazindisulfonsäure 468,  
486.
- hydrazinotoluylsäurenitril  
633.
- hydrazinsulfonsäure 468,  
486, 638, 643, 644.
- Nitrophenylhydrazono-  
acetaldoxim 338.
- acetamid 271.
- acetonitril 271.
- acetylcarbaminsäure 459,  
481.
- bromessigsäureäthylester  
465, 479.
- chloressigsäureäthylester  
465.
- essigsäuremethylester 271.
- Nitrophenyl-hydroxylamin 12.
- indenon, Phenylhydrazon  
des 152.
- nitroformaldehydphenyl-  
hydrazon 260.
- nitrosoformaldehyd-  
phenylhydrazon s. Ni-  
trosonitrobenzalphenyl-  
hydrazin (S. 260).
- rhamnosazon 477.
- semicarbazid 465, 480.
- sorbosazon 458.
- triacetylhydrazin 479.
- trichloracetylhydrazin 478.
- trinitrophenylhydrazin  
494.
- triphenylcarbinhydrazin  
582.
- zimtsäurephenylhydrazid  
264.
- Nitro-propionaldehydphenyl-  
hydrazon 246.
- propylacetophenonphenyl-  
hydrazon 143.
- propylidenphenylhydrazin  
246, 469.

- Nitrosalicylaldehyd-acetylphenylhydrazon 238.  
 — benzoylphenylhydrazon 254.  
 — phenylhydrazon 190.  
 Nitrosalicylalphenylhydrazin 457, 463, 475.  
 Nitroso-acetylbenzylphenylhydrazin 543.  
 — acetylphenylbenzylhydrazin 543.  
 — acetylphenylhydrazin 417.  
 — äthoxalylphenylhydrazin 418.  
 — äthylphenylsemicarbazid 418.  
 — anisalphenylhydrazin 417.  
 — anisoylbromphenylhydrazin 450.  
 — anisoylphenylhydrazin 419.  
 — anisoyltolylhydrazin 528.  
 Nitrosobenzal-benzhydrylhydrazin 579.  
 — benzylhydrazin 543.  
 — chlorbenzylhydrazin 544.  
 — nitrophenylhydrazin 479, 487.  
 Nitrosobenzhydryl-benzalhydrazin 579.  
 — diphenylmethylenhydrazin 579.  
 — hydrazin 579.  
 — salicylalhydrazin 579.  
 Nitrosobenzolazo-naphthoresorcin 184.  
 — resorcin 183.  
 Nitrosobenzoyl-benzylphenylhydrazin 543.  
 — bromphenylhydrazin 449.  
 — methylphenylhydrazin 418.  
 — phenylbenzylhydrazin 543.  
 — phenylhydrazin 417.  
 Nitrosobenzyl-acetylphenylhydrazin 543.  
 — benzalhydrazin 543.  
 — benzoylphenylhydrazin 543.  
 — hydrazin 543.  
 — hydroxylaminbenzyläther 25.  
 — hydroxylaminmethyläther 25.  
 Nitroso-bromphenylbenzylhydrazin 449.  
 — bromphenylformylhydrazin 449.  
 — bromphenyltolylhydrazin 449.  
 — chlorbenzalchlorbenzylhydrazin 544.  
 — chlorbenzylbenzalhydrazin 544.  
 Nitroso-chlorbenzylchlorbenzalhydrazin 544.  
 — chlorbenzylhydrazin 544.  
 — diäthylphenylhydrazin 419.  
 — dibenzhydrylhydrazin 579.  
 — dibenzylhydroxylamin 25.  
 — dimethylbenzaldimethylbenzylhydrazin 558.  
 — dimethylbenzyl dimethylbenzalhydrazin 558.  
 — dimethylbenzylhydrazin 558.  
 — dimethylphenylhydrazin 419.  
 — dinitrophenylhydrazin 493.  
 — diphenylcarbohydrazid-carbonsäureäthylester 419.  
 — diphenyliminobenzylhydrazin 420.  
 — diphenylmethylenbenzhydrylhydrazin 579.  
 — diphenylsemicarbazid 418.  
 — formylbromphenylhydrazin 449.  
 — formylphenylhydrazin 417.  
 — formyltolylhydrazin 528.  
 — hippurylphenylhydrazin 419.  
 — hydrazinophenol 602.  
 — methoxybenzalphenylhydrazin 326.  
 — methoxyphenylformaldehydphenylhydrazon 326.  
 Nitrosomethyl-benzaltolubenzylhydrazin 555.  
 — benzoylphenylhydrazin 418.  
 — benzylhydroxylamin 25.  
 — hydroxylaminotolylpropionsäure 56.  
 — nitrobenzylhydroxylamin 28.  
 — phenylbenzoylhydrazin 418.  
 — phenylsemicarbazid 420.  
 — phenyltolylbenzoylhydroxylamin 15.  
 — phenyltolylhydroxylamin 15.  
 Nitrosonitro-anisoylphenylhydrazin 420.  
 — benzalphenylhydrazin 260, 417, 487.  
 — benzoylbromphenylhydrazin 450.  
 — benzoylphenylhydrazin 420.  
 — benzylhydroxylaminmethyläther 28.  
 — bromphenylbenzoylhydrazin 450.  
 Nitrosonitro-phenylanisoylhydrazin 420.  
 — phenylbenzoylhydrazin 420.  
 — phenylformaldehydphenylhydrazon s. Nitrosonitrobenzalphenylhydrazin (S. 260).  
 — phenyltolylhydrazin 420.  
 — tolulphenylhydrazin 420.  
 Nitroso-oxyphenylhydrazin 602.  
 — phenylacetylhydrazin 417.  
 Nitrosophenylamino- s. Phenylnitrosamino-.  
 Nitrosophenyl-benzoylhydrazin 417.  
 — benzylacetylhydrazin 543.  
 — benzylbenzoylhydrazin 543.  
 — formaldehydnitrophenylhydrazon s. Nitrosobenzalnitrophenylhydrazin (S. 479).  
 — formylhydrazin 417.  
 — hydrazin 416.  
 — hydrazinsulfonsäure 419.  
 — semicarbazid 418.  
 — tolulhydrazin 418.  
 — tollysemicarbazid 504.  
 Nitroso-pyruvylphenylhydrazin 419.  
 — salicylalbenzhydrylhydrazin 579.  
 — tolubenzylhydrazin 555.  
 — tolubenzylmethylbenzalhydrazin 555.  
 — tolulbromphenylhydrazin 449.  
 — tolulphenylhydrazin 418.  
 — tolulyltolylhydrazin 528.  
 — tolulformylhydrazin 528.  
 — tolulhydrazin 528.  
 — tolulyltolylhydrazin 528.  
 — trimethylbenzaltrimethylbenzylhydrazin 559, 560.  
 — trimethylbenzyltrimethylbenzalhydrazin 559, 560.  
 — triphenylhydrazin 420.  
 Nitro-stilbenylhydrazin 580.  
 — styrylgyoxalbisphenylhydrazon 171.  
 — styrylgyoxalphenylosazon 171.  
 — sulfobenzolazoäthan 642.  
 — sulfobenzolazoäthylalkohol 642.  
 — sulfobenzolazomethan 641.  
 — sulfobenzolazomethylpropan 642.  
 — thionylphenylhydrazin 460, 467.  
 — toluchinonnitromethylphenylhydrazon 506.



Nitro-toluolazoäthan 499, 516.  
 — toluolazopropylen 500, 517.  
 — toluolsulfonsäurenitro-methylphenylhydrazid 505.  
 — toluolsulfonsäurephenylhydrazid 414.  
 — toluylaldehydnitrophenylhydrazon 471.  
 — toluylaldehydnitrosulfo-phenylhydrazon 644.  
 — toluylaldehydphenylhydrazon 141.  
 — tolylformaldehydnitro-phenylhydrazon 479.  
 — tolylhydrazonoacetaldoxim 523.  
 — triacetylphenylhydrazin 479.  
 — tribrombenzolazoäthan 451.  
 — trichloracetylphenylhydrazin 478.  
 — trichlorbenzolazoäthan 432.  
 — trimethylbenzolazopropylen 556.  
 — vanillinacetatphenylhydrazon 205.  
 — vanillinbenzoatphenylhydrazon 205.  
 — vanillinphenylhydrazon 205.  
 — veratrumaldehydphenylhydrazon 205, 206.  
 — zimtaldehydphenylhydrazon 144.  
 Nonylstyrylketonphenylhydrazon 147.

## O.

Octandione, Phenylhydrazoneder 162.  
 Octylbenzalacetophenylhydrazon 147.  
 Ölsäurephenylhydrazid 250.  
 Önantholphenylhydrazon 131.  
 Önanthoyl-dibromoxybenzylphenylhydrazin 606.  
 — phenyldibromoxybenzylhydrazin 606.  
 — phenylhydrazin 248.  
 Önanthylidenphenylhydrazin 131.  
 Onoketobisphenylhydrazon 172.  
 Opianensäure-anilid, Phenylhydrazon des 392.  
 — diphenylhydrazon 393.  
 Orthophosphorsäure- s. Phosphorsäure-.

Oxal-äthoxalylbernsteinsäure-diäthylesterbisphenylhydrazon 388.  
 — dianilsäurebisphenylhydrazid 268.  
 Oxaldiimidsäurebisphenylhydrazid 268.  
 — isobutyrylhydrazid 269.  
 Oxallessigsäure-äthylester-nitrilphenylhydrazon 375.  
 — äthylesterphenylhydrazon 375.  
 — diäthylestermethylphenylhydrazon 375.  
 — diäthylesterphenylhydrazon 375.  
 — diamid, Phenylhydrazon des 375.  
 — dimethylesterphenylhydrazon 374.  
 — phenylhydrazon 374.  
 Oxalhydroxamsäure-naphthylhydrazid 565, 572.  
 — phenylhydrazid 267.  
 Oxalsäure-acetylhydroxylamidnaphthylidiacetylhydrazid 565.  
 — äthylamidnitrosophenylhydrazid 418.  
 — äthylamidphenylhydrazid 265.  
 Oxalsäureäthylester-bromid-bromphenylhydrazon 444.  
 — bromidchlorphenylhydrazon 428.  
 — bromidnitrophenylhydrazon 465, 479.  
 — bromidphenylhydrazon 270.  
 — bromidtolylhydrazon 518.  
 — chloridbromphenylhydrazon 444.  
 — chloridchlorphenylhydrazon 428.  
 — chloridnitrophenylhydrazon 465.  
 — chloridphenylhydrazon 270.  
 — chloridtolylhydrazon 500, 518.  
 — chlorphenylamidrazon 428.  
 — diphenylhydrazid 269.  
 — naphthylhydrazid 565, 572.  
 — nitrosophenylhydrazid 418.  
 — phenylhydrazid 264.  
 — tolylamidrazon 517.  
 — tolylhydrazid 517.  
 Oxalsäureamid-oximphenylamidrazon 267.  
 — phenylacetylhydrazid 269.  
 — phenylaminoformylhydrazid 285.

Oxalsäureamid-phenylcarbäthoxyhydrazid 285.  
 — phenylhydrazid 264.  
 — tolylamidrazon 518.  
 Oxalsäureanilidphenylhydrazid 265.  
 Oxalsäurebis-bromphenylhydrazid 444.  
 — dinitrophenylhydrazid 492.  
 — naphthylhydrazid 572.  
 — nitrophenylhydrazid 458.  
 — phenylacetylhydrazid 269.  
 — phenylamidrazon 268.  
 — phenylhydrazid 267.  
 — phenylisobutyrylamidrazon 269.  
 — pikrylhydrazid 496.  
 — trinitrophenylhydrazid 496.  
 Oxalsäure-dihydrazid, Phenylhydrazonoacetessigester-Derivate 362.  
 — dimethylesterphenylhydrazon 269.  
 — diphenylhydrazid 269.  
 — hydrazidphenylhydrazid 267.  
 — hydroxylamidnaphthylhydrazid 565, 572.  
 — hydroxylamidphenylhydrazid 267.  
 Oxalsäurementhylesterbromid-bromphenylhydrazon 444.  
 — chlorphenylhydrazon 428.  
 — phenylhydrazon 270.  
 — tolylhydrazon 518.  
 Oxalsäure-methylamidnitrosophenylhydrazid 418.  
 — methylamidphenylhydrazid 265.  
 — methylesterphenylhydrazon 269.  
 — naphthylhydrazid 572.  
 — nitroanilidphenylhydrazid 265.  
 Oxalsäurephenyl-amidrazon 265.  
 — hydrazid 264.  
 — hydrazidacetylhydrazid 268.  
 — hydrazidbenzalhydrazid 268.  
 — hydrazidphenylamidrazon 268.  
 Oxalsäure-thioamidphenylamidrazon 269.  
 — ureidphenylhydrazid 265.  
 Oxalursäurephenylhydrazid 265.  
 Oxalylbis-acetylphenylhydrazin 269.  
 — guanylphenylhydrazin 307.

- Oxamidbis-isobutyrylphenyl-  
 hydrazon 269.  
 — phenylhydrazon 268.  
 Oxamidsäure-phenylhydrazid  
 264.  
 — tolylamidrazon 518.  
 Oxamino-carvoxim 43.  
 — dihydrocampherphoron 40.  
 Oxanilidbisphenylhydrazon  
 268.  
 Oxanilsäurephenylhydrazid  
 265.  
 Oximino- s. auch Isonitroso-  
 Oximinoäthoxyphenylhydr-  
 azonopropan 599.  
 Oximinoäthyl-bromphenyl-  
 hydrazin 443.  
 — chlorphenylhydrazin 427.  
 — dichlorphenylhydrazin  
 430.  
 — phenylhydrazin 243.  
 — tolylhydrazin 516.  
 — trichlorphenylhydrazin  
 432.  
 Oximino-benzoylessigsäure-  
 nitrophenylhydrazon 460.  
 — benzylphenylhydrazin 256.  
 — bromphenylhydrazono-  
 buttersäuremethylphe-  
 nylhydrazid 447.  
 — bromphenylhydrazonophe-  
 nylpropan 438.  
 — chlorphenylhydrazono-  
 propan 426.  
 Oximinohydroxylamino-men-  
 thon 49.  
 — phenyläthylencarbon-  
 säure 63.  
 — styrylcapronsäure 63.  
 Oximino-isoamylphenylhydr-  
 azin 248.  
 — methylchlorphenylhydr-  
 azin 423.  
 — methylphenylhydrazin  
 234.  
 — methylphenylhydrazono-  
 propan 157.  
 — methylphenylhydrazono-  
 propionsäurenitril 358.  
 — nitromethylphenylhydr-  
 azonophenyläthan 530.  
 — nitrophenylhydrazono-  
 phenylpropionsäure 460.  
 — nitrophenylhydrazonopro-  
 pandicarbonsäurediäthyl-  
 ester 485.  
 — phenylhydrazinoacetophe-  
 nonoxim 352.  
 Oximinophenylhydrazono-  
 buttersäure 359.  
 — buttersäureäthylester 361.  
 — buttersäureanilid 363.  
 — buttersäuremethylphenyl-  
 hydrazid 364.  
 — capronsäure 365.  
 Oximinophenylhydrazono-  
 heptan 161.  
 — hexan 160.  
 — methylheptan 162.  
 — methylhexan 161, 162.  
 — methyloctan 163.  
 — nitrophenylbutylen 171.  
 — nitrophenylpropionsäure  
 368.  
 — octan 162.  
 — pentan 159, 160.  
 — phenylpropan 168.  
 — propan 155.  
 — propionsäurenitril 358.  
 — tolyläthan 169.  
 — undecan 163.  
 — valeriansäure 365.  
 Oximinopropylphenylhydr-  
 azin 246.  
 Oxo- s. auch Keto-  
 Oxoacetaminophenylhydr-  
 azono-buttersäureäthyl-  
 ester 652.  
 — buttersäureamid 653.  
 — buttersäuremethylamid  
 653.  
 — phenylpropionsäureäthyl-  
 ester 653.  
 — phenylpropionsäureamid  
 653.  
 Oxoacetylphenylhydrazono-  
 buttersäureäthylester 364.  
 — phenylpropionsäureäthyl-  
 ester 368.  
 — propan 236.  
 Oxoäthoxyphenylhydrazono-  
 buttersäure 600.  
 — butylendicarbonsäuredi-  
 äthylester 601.  
 Oxo-äthylphenylhydrazono-  
 propan 157.  
 — aminohydroxylamine 65.  
 — aminomethylphenylhydr-  
 azonobuttersäure 656.  
 — aminophenylhydrazono-  
 buttersäure 651.  
 — benzoylphenylhydrazono-  
 propan 252.  
 — bisacetylphenylhydrazono-  
 propan 237.  
 — bisbromphenylhydrazono-  
 pentan 438.  
 — bischlorphenylhydrazono-  
 propan 427.  
 — bismethylphenylhydr-  
 azonopentan 179.  
 Oxobisphenylhydrazono-  
 butan 179.  
 — heptan 180.  
 — pentan 179.  
 — phenylnitrophenylpropan  
 182.  
 — propan 178.  
 Oxobistolyldiazonopropan  
 514.  
 Oxobromphenylhydrazono-  
 bernsteinsäurediäthyl-  
 ester 448.  
 — buttersäureäthylester 433.  
 — buttersäurementhylester  
 447.  
 — butylendicarbonsäure-  
 äthylester 448.  
 — butylendicarbonsäuredi-  
 äthylester 448.  
 Oxocarboxyphenylhydrazono-  
 buttersäure 630.  
 — buttersäureäthylester 626.  
 — phenylpropionsäure 626.  
 Oxochlorphenylhydrazono-  
 buttersäure-äthylester  
 424, 425, 430.  
 — menthylester 430.  
 Oxo-diacenaphthenyliden,  
 Phenylhydrazon des 154.  
 — diäthylaminophenylhydr-  
 azonobuttersäure 359.  
 — dimethylphenylhydrazono-  
 buttersäureäthylester 551.  
 — heptadiendicarbonsäure-  
 bisphenylhydrazid 379.  
 — hydrazine 617.  
 — hydrazinocarbonsäuren  
 637.  
 — hydroxylamine 39.  
 — hydroxylaminocarbon-  
 säure 63.  
 — hydroxylaminosulfonsäure  
 63.  
 — methoxyphenylhydrazono-  
 propan 593.  
 — methyliminonitrophenyl-  
 hydrazonophenylbutan  
 474.  
 Oxomethylphenylhydrazono-  
 phenylbutan 170.  
 — propan 156.  
 — propionsäurenitril 358.  
 Oxonaphthylhydrazono-but-  
 tersäure 575.  
 — buttersäureäthylester 567.  
 — propan 563.  
 — propionsäurenaphthyl-  
 hydrazid 574.  
 Oxonitromethylphenylhydr-  
 azono-buttersäure 531.  
 — phenyläthan 530.  
 — phenylpropionsäure 531.  
 — propan 530.  
 Oxonitrophenylhydrazono-  
 bernsteinsäure 467.  
 — buttersäure 459, 482.  
 — buttersäureäthylester 466,  
 482; s. auch 459.  
 — buttersäureamid 483.  
 — buttersäuremethylamid  
 483.  
 — phenyläthan 456, 462, 473.  
 — phenylpropionsäure 460,  
 483.

- Oxonitrophenylhydrazono-  
 propan 455.  
 — propandicarbonsäuredi-  
 äthylester 484.  
 Oxooximinonitrophenylhydr-  
 azonophenylbutan 474.  
 Oxophenylhydrazinophenyl-  
 chinazolintetrahydrid-  
 carbonsäure 408.  
 Oxophenylhydrazono-bern-  
 steinsäure 383.  
 — bernsteinsäureäthylester  
 nitril 384.  
 — bernsteinsäurediäthylester  
 383.  
 — bernsteinsäuredimethyl-  
 ester 383.  
 — bromphenylpropan 169.  
 — buttersäure 359.  
 Oxophenylhydrazonobutter-  
 säure-äthylester 360, 361.  
 — amid 363.  
 — anilid 363.  
 — isobutylester 362.  
 — mentylester 362.  
 — methylamid 363.  
 — methylester 360.  
 — nitril 364.  
 Oxophenylhydrazono-di-  
 acenaphthenylden 178.  
 — dinitrophenylpropan 169.  
 — heptan 161.  
 — hexan 160.  
 — hexancarbonsäure 365.  
 — hydrinden 171.  
 — methylheptan 162.  
 — methylhexan 161.  
 — methylhydrinden 171.  
 — nitrophenylbutylen 171.  
 — nitrophenylbutylencarbon-  
 säureäthylester 369.  
 — nitrophenylpropionsäure-  
 äthylester 368.  
 — octan 162.  
 — pentan 159.  
 Oxophenylhydrazonophenyl-  
 äthan 167.  
 — butan 169.  
 — hydrinden 176.  
 — pentan 170.  
 — pentancarbonsäureäthyl-  
 ester 369.  
 — propan 168, 169.  
 — propionsäure 367.  
 Oxophenylhydrazono-propan  
 155.  
 — propionsäureäthylester  
 357.  
 — propionsäurenitril 358.  
 — tolylhydrinden 176.  
 — tolylpropionsäurenitril  
 369.  
 — tricarballysäure 387.  
 — undecan 163.  
 — xylylenhydrinden 177.  
 Oxophenyliminonitrophenyl-  
 hydrazonophenylbutan  
 474.  
 Oxotolyldiazono-bernstein-  
 säureäthylester 504.  
 — bernsteinsäurediäthylester  
 504.  
 — buttersäure 502, 524.  
 — buttersäurementylester  
 525.  
 — pentan 498, 514.  
 — phenyläthan 514.  
 — phenylpropionsäure 525.  
 — phenylpropionsäureäthyl-  
 ester 503.  
 — propan 513.  
 Oxo-tribromphenylhydr-  
 azonobuttersäureäthyl-  
 ester 452.  
 — verbindungen, Hydroxyl-  
 aminoderivate der 39.  
 Oxy-acetaminoacetophenon-  
 phenylhydrazon 405.  
 — acetessigsäureäthylester-  
 phenylhydrazon 389.  
 — acetonbromphenylhydr-  
 azon 439.  
 — acetonnitrophenylhydr-  
 azon 475.  
 — acetophenylhydrazon  
 185.  
 — acetophenoncarbonsäure-  
 phenylhydrazon 391.  
 — acetophenonphenylhydr-  
 azon 194.  
 — acetoxyacetophenonphe-  
 nylhydrazon 206, 207.  
 — äthoxybenzaldehydphe-  
 nylhydrazon 192.  
 — äthoxyphenylhydrazino-  
 bernsteinsäurediäthyl-  
 ester 394.  
 — äthylphenylharnstoff 9.  
 — allylphenylthioharnstoff  
 9.  
 — aminoacetophenonphenyl-  
 hydrazon 405.  
 — aminohydroxylaminocar-  
 bonsäure 65.  
 — anilinoguanidin 600.  
 — anisylhydrazinobenzol-  
 sulfonsäure 641.  
 — anisylphenylhydrazinsul-  
 fonsäure 641.  
 Oxyanthrachinonylhydrazin-  
 disulfonsäure 623.  
 — sulfonsäure 623.  
 Oxybenzal- s. auch Salicylal-  
 Oxybenzalacetophenylhydr-  
 azon 198.  
 Oxybenzaldehyd-acetylphe-  
 nylhydrazon 239.  
 — dinitrophenylhydrazon  
 492.  
 — diphenylhydrazon 192.  
 Oxybenzaldehyd-essigsäure-  
 phenylhydrazon 191, 193.  
 — methylphenylhydrazon  
 194.  
 — nitrophenylhydrazon 457.  
 — phenylhydrazon 191, 192.  
 — pikrylhydrazon 496.  
 — trinitroäthoxyphenylhydr-  
 azon 596.  
 — trinitrophenylhydrazon  
 496.  
 Oxy-benzaldicyanphenyl-  
 hydrazin 271.  
 — benzaloxamidsäurenitril-  
 phenylhydrazon 271.  
 — benzaminoäthylphenyl-  
 hydrazin 243.  
 Oxybenzolazo-chinonoxim  
 183.  
 — cyanessigsäureäthylester  
 594, 596, 601.  
 — naphthochinon 183.  
 — naphthochinonoxim 184.  
 Oxybenzolsulfonylbenzoyl-  
 hydrazinomethyl-benzol  
 604.  
 — isopropylbenzol 612.  
 Oxybenzophenonphenylhydr-  
 azon 198.  
 Oxybenzoyl- s. auch Salicyl-  
 Oxy-benzoylhydrazinomethyl-  
 benzol 604.  
 — benzoyloxyacetophenon-  
 phenylhydrazon 206.  
 — benzylacetophenylhydr-  
 azon 197.  
 — benzylhydrazinobenzol-  
 sulfonsäure 640.  
 Oxybenzyliden- s. Oxybenzal-  
 und Salicylal-  
 Oxybenzyl-naphthylbenz-  
 amidin 23.  
 — phenylhydrazin 604.  
 — phenylhydrazinsulfon-  
 säure 640.  
 Oxybis-bromphenylhydr-  
 azonopropan 440.  
 — chlorphenylformamidin 11.  
 — dimethylphenylform-  
 amidin 31.  
 — hydroxylaminobenzol 36.  
 — hydroxylaminomethyl-  
 benzol 36, 37.  
 — methylphenylhydrazono-  
 propan 202.  
 — phenylhydrazinoanthron  
 622.  
 Oxybisphenylhydrazono-  
 butan 202.  
 — methylbutan 203.  
 — propan 202.  
 Oxy-bissulfophenylhydra-  
 zinoanthranol 643.  
 — bissulfophenylhydrazino-  
 anthron 643.

- Oxy-butylbenzaldehyd=  
phenylhydrazon 197.  
— campher, Phenylhydrazon  
des 187.  
— carbonsäuren, Hydroxyl=  
aminoderivate der 58.  
— carboxyäthylidenhydra=  
zinobenzoessäure 636.  
Oxychinon-benzylphenyl=  
hydrazon 577.  
— bisphenylhydrazon 203.  
— bromdimethylphenyl=  
hydrazon 552.  
— bromphenylhydrazon 440.  
— bromtrimethylphenyl=  
hydrazon 557.  
— carbonsäurephenylhydr=  
azon 392.  
— dibrommethylphenyl=  
hydrazon 530.  
— dimethylphenylhydrazon  
550.  
— dinitrophenylhydrazon  
492.  
— naphthylhydrazon 564,  
571.  
— nitrophenylhydrazon 476.  
— phenylhydrazon 203, 204.  
— tetrahydronaphthyl=  
hydrazon 561.  
— tolylhydrazon 499, 515.  
— tribrommethylphenyl=  
hydrazon 510.  
— tribromphenylhydrazon  
451.  
— trimethylphenylhydrazon  
556.  
Oxy-diäthylaminophenyl=  
acetessigsäuremethyl=  
esterphenylhydrazon 410.  
— diisopropylketonnitro=  
phenylhydrazon 475.  
— dimethoxyacetophenon=  
phenylhydrazon 211.  
Oxydimethyl-acetylhydrazo=  
benzol 610.  
— aminophenylacetessig=  
säuremethylesterphenyl=  
hydrazon 410.  
— benzaldehydphenylhydr=  
azon 197.  
— isophthalaldehydbis=  
phenylhydrazon 208.  
Oxydiphenyl-formamidin 8.  
— harnstoff 9.  
— thioharnstoff 9.  
Oxy-disulfohydrazino=  
anthrachinon 623.  
— ditolyformamidin 16.  
— fluorenophenylhydrazon  
201.  
— formylchinonphenylhydr=  
azon 211.  
— glutarsäurebisphenyl=  
hydrazid 329.  
Oxyhydrazine 592.  
Oxyhydrazino-anthrachinon  
623.  
— benzoessäure 636.  
— benzol 596.  
— benzolsulfonsäure 648.  
— carbonsäuren 636.  
— naphthalin 613.  
— naphthalindisulfonsäure  
649.  
— naphthalinsulfonsäure 648.  
— sulfonsäuren 648.  
Oxy-hydrazobenzol 596.  
— hydrochinonaldehyd=  
phenylhydrazon 210.  
— hydroxylamine 35.  
Oxyhydroxylamino-benzyl=  
aceton 52.  
— benzyloxybenzalacetoxim  
52.  
— carbonsäuren 58.  
— chinonoxim 52.  
— methylbenzol 38.  
Oxyisobuttersäure-nitroso=  
phenylhydrazid 419.  
— phenylhydrazid 324, 325.  
Oxymethoxy-acetophenon=  
phenylhydrazon 206, 207.  
— aminobenzaldehydphenyl=  
hydrazon 405.  
Oxymethoxybenzal- s. auch  
Vanillal-  
Oxymethoxybenzaldehyd-  
äthylphenylhydrazon  
206.  
— benzoylphenylhydrazon  
254.  
— bromphenylhydrazon 440.  
— diphenylhydrazon 206.  
— methylphenylhydrazon  
206.  
— naphthylhydrazon 564,  
571.  
— nitrophenylhydrazon 476.  
— phenylbenzylhydrazon  
536.  
— phenylhydrazon 204.  
— tolylhydrazon 515.  
Oxymethoxy-benzophenon=  
phenylhydrazon 208.  
— benzoylchinonphenyl=  
hydrazon 220.  
— benzoylchinontolyhydr=  
azon 499, 515.  
— methylbenzaldehyd=  
phenylhydrazon 207.  
— propiophenonphenylhydr=  
azon 207.  
Oxymethyl-acetophenon=  
acetylphenylhydrazon  
240.  
— acetophenonphenylhydr=  
azon 196.  
— acetylbenzoylhydrazo=  
benzol 610.  
Oxymethylacetylhydrazo=  
benzol 610.  
Oxymethylbenzaldehyd-  
acetylphenylhydrazon  
240.  
— benzoylphenylhydrazon  
254.  
— bromphenylhydrazon 439.  
— phenylhydrazon 195, 196.  
Oxymethyl-benzoessäure=  
phenylhydrazid 327.  
— benzophenonphenylhydr=  
azon 200, 201.  
— bernsteinsäurebisphenyl=  
hydrazid 329.  
Oxymethylchinon-brom=  
dimethylphenylhydrazon  
552.  
— bromphenylhydrazon 440.  
— bromtrimethylphenyl=  
hydrazon 557.  
— carbonsäurephenylhydr=  
azon 393.  
— dibrommethylphenyl=  
hydrazon 530.  
— phenylhydrazon 206.  
— tolylhydrazon 499.  
— tribromphenylhydrazon  
451.  
Oxymethyl-dicarboxyphenyl=  
glyoxylsäurephenylhydr=  
azon 396.  
— iminophenylhydrazono=  
nitrophenylvalerian=  
säureäthylester 393.  
— isophthalaldehydbis=  
phenylhydrazon 208.  
— isopropylbenzaldehyd=  
phenylhydrazon 197.  
— phenylbenzoylhydrazin  
604.  
— phenylharnstoff 9.  
— phenylthioharnstoff 9.  
Oxy-naphthaldehydphenyl=  
hydrazon 198.  
— naphthalinazonaphtho=  
chinon 570.  
Oxynaphthochinon-dinitro=  
phenylmethidphenyl=  
hydrazon 201.  
— disulfonsäurephenylhydr=  
azon 397.  
— naphthylhydrazon 571.  
— nitrophenylhydrazon 476.  
— phenylcyanmethidphenyl=  
hydrazon 392.  
— phenylhydrazon 208.  
Oxy-naphthylmethylhydr=  
oxylamin, Dibenzoyl=  
derivat des 38.  
— naphthylsemicarbazid 613.  
— nitrophenylbenzylbenz=  
amidin 23.  
— oximinophenylhydrazono=  
buttersäure 392.

Oxyoxo-bissulfofenyl-  
hydrazinoanthracen-  
dihydrid 643.  
— hydrazine 622.  
— hydrazinosulfonsäuren  
649.  
— hydroxylamine 51.  
— hydroxylaminosulfon-  
säuren 63.  
— phenylhydrazinophenyl-  
propionsäureäthylester  
367.  
— phenylhydrazononitro-  
phenylvaleriansäure-  
äthylester 393.  
— stearinsäurephenylhydr-  
azid 390.  
— verbindungen, Hydroxyl-  
aminoderivate der 51.  
Oxy-oxymethylbenzaldehyd-  
phenylhydrazon 207.  
— phenanthrenchinon-  
phenylhydrazon 209.  
— phenoxyacetonphenyl-  
hydrazon 186.  
— phenoxyessigsäurephenyl-  
hydrazid 321.  
Oxyphenyl-acetaldehydnitro-  
phenylhydrazon 476.  
— äthylpropylketonphenyl-  
hydrazon 197.  
— anisylharnstoff 37.  
— benzoylhydrazin 599.  
— benzylbenzamidin 8, 22.  
— benzylformamidin 22.  
— benzylharnstoff 24.  
— benzylthioharnstoff 24.  
— essigsäurephenylhydrazid  
327.  
— glyoxalbisphenylhydrazon  
207.  
— glyoxalphenylosazon 207.  
— glyoxylsäurephenylhydr-  
azon 391.  
— harnstoff 9.  
— hydrazin 596.  
Oxyphenylhydrazino-anthra-  
chinonsulfonsäure 649.  
— benzoylessigsäureäthyl-  
ester 367.  
— bernsteinsäurediäthylester  
374.  
— diphenylmethandicarbon-  
säure 382.  
— phenylelessigsäuremethyl-  
amid 349.  
— phenylelessigsäuretoluidid  
350.  
— propionsäureanilid 338.  
Oxyphenylhydrazinsulfon-  
säure 595, 602.  
Oxyphenylhydrazono-aconit-  
säure 387.  
— benzylfluoren 201.  
— buttersäure 390.

Oxyphenylhydrazono-hexan-  
carbonsäure 390.  
— methylglutarsäure 394.  
— stearinsäure 390.  
Oxyphenyl-hydrindonphenyl-  
hydrazon 201.  
— naphthochinon, Phenyl-  
hydrazon des 209.  
— naphthylthioharnstoff 32.  
— nitrobenzylharnstoff 27.  
— oxynaphthylketonphenyl-  
hydrazon 209.  
— propionylcyclohexenol-  
tetron, Bisphenylhydr-  
azon 231; Bistolyhydr-  
azon 499, 516.  
— tolylbenzamidin 8, 16.  
— tolylformamidin 16.  
— trimethylphenylharnstoff  
31.  
Oxy-pivalinsäurephenyl-  
hydrazid 325.  
— propionaldehydnitro-  
phenylhydrazon 475.  
— propionaldehydphenyl-  
hydrazon 185.  
— propiophenonphenylhydr-  
azon 196.  
— sulfohydrazinoanthra-  
chinon 623.  
— tolylbenzylbenzamidin 23.  
— tolylnaphthylharnstoff 32.  
— trimethylbenzaldehyd-  
phenylhydrazon 197.  
— triphenylguanidin 9.  
— uvitinaldehydbisphenyl-  
hydrazon 208.  
— valeriansäurephenylhydr-  
azid 325.  
— verbindungen, Hydroxyl-  
aminoderivate der 35.

## P.

Päonolphenylhydrazon 206.  
Pentan-dioldion, Bisphenyl-  
hydrazon des 210.  
— diolonal, Bisphenylhydr-  
azon des 210.  
— dion, Phenylhydrazone  
159, 160; Tolyhydrazone  
498, 514.  
Pentanitrohydrazobenzol 494.  
Pentan-triolon, Phenylbenzyl-  
hydrazon des 537.  
— trion, Phenylhydrazone  
179; Acetylphenylhydr-  
azon 237; Benzoylphenyl-  
hydrazon 253.  
Pentaoxy-anilinoönanthsäure-  
phenylhydrazid 408.  
— toluidinoönanthsäure-  
phenylhydrazid 408.

Phellandralphenylhydrazon  
133.  
Phenacal-benzamidin, Phenyl-  
hydrazon des 168.  
— nitromethylphenylhydr-  
azin 530.  
— nitrophenylhydrazin 456,  
462, 473.  
— phenylhydrazin 167.  
— tolylhydrazin 514.  
Phenacetaminoacetophenon-  
phenylhydrazon 402.  
Phenacetyl-diphenylhydrazin  
262.  
— phenylhydrazin 262.  
Phenacyl-acetonphenylhydr-  
azon 170.  
— hydrozimtsäuremethyl-  
esterphenylhydrazon 356.  
— malonsäurephenylhydr-  
azon 380.  
Phenäthylacroleinphenyl-  
hydrazon 146.  
Phenanthrenchinon-nitro-  
phenylhydrazon 474.  
— phenylhydrazon 176.  
Phenanthroxylphenylace-  
tonphenylhydrazon 201.  
Phenetsulfonsäurephenyl-  
hydrazid 414.  
Phenoxy-acetaldehydphenyl-  
hydrazon 185.  
— acetophenylhydrazon  
186.  
— acetophenonphenylhydr-  
azon 194.  
— anisalacetophenylhydr-  
azon 208.  
— benzalacetophenylhydr-  
azon 198.  
— benzaldehydphenylhydr-  
azon 192.  
— formylelessigsäureäthyl-  
esterphenylhydrazon 389.  
Phenylacetaldehyd-diphenyl-  
hydrazon 141.  
— phenylbenzylhydrazon  
535.  
— phenylhydrazon 140.  
Phenyl-acetamidrazon 243.  
— acetessigsäureäthylester-  
phenylhydrazon 354.  
Phenylacetone-nitrophenyl-  
hydrazon 471.  
— phenylhydrazon 142.  
Phenylacetonylidenhydrazino-  
essigsäure 318.  
Phenylacetyl-benzoylhydrazin  
254.  
— bernsteinsäurediäthyl-  
esterphenylhydrazon 380.  
— carbazinsäureäthylester  
305.  
— chloracetylhydrazin 246.  
— cuminoylhydrazin 263.

- Phenylacetyl-dithiocarbazin-  
säurebenzylester 305.  
— dithiocarbazinsäure-  
methylester 305.  
— hydrazin 236, 241.  
— hydrazinoessigsäureanilid  
318.  
— hydrazinoessigsäuredi-  
methylaminoanilid 319.  
— hydrazinoessigsäure-  
phenylacetylhydrazid  
413.  
— hydrazinomethylencam-  
pher 619.  
— hydroxylamin 8.  
— nitrobenzoylhydrazin 254.  
— propionaldehydbisphenyl-  
hydrazon 170.  
— semicarbazid 305.  
— thiosemicarbazid 297.  
— thiosemicarbazidthiocar-  
bonsäureäthylester 314.  
— tolylhydrazin 516.  
Phenyl-acrosazon 226, 227.  
— äthoxyphenylsemicarbazid  
600.  
Phenyläthylaminoformyl-  
hydrazinoessigsäure 319.  
— hydrazinoessigsäureäthyl-  
ester 320.  
— hydroxylamin 9.  
Phenyläthylaminothioformyl-  
hydrazino-essigsäure 319.  
— essigsäureäthylester 320.  
Phenylallylaminothioformyl-  
hydroxylamin 9.  
Phenylamino- s. auch Anilino-  
Phenylaminobenzyl-formyl-  
hydrazin 655.  
— hydrazin 654.  
— ketonphenylhydrazon 403.  
Phenylaminoformylhydr-  
azino-essigsäure 319.  
— essigsäureäthylester 319.  
— propionsäureäthylester  
323.  
Phenylamino-formylhydr-  
oxylamin 9.  
— phenylsemicarbazid 652.  
Phenylaminothioformylhydr-  
azino-essigsäure 319.  
— essigsäureäthylester 320.  
Phenylanilinoformyl-benzoyl-  
hydroxylamin 10.  
— hydrazinoessigsäure 319.  
— hydrazinoessigsäureäthyl-  
ester 320.  
— hydroxylamin 9.  
Phenylanilinoguanylthioharn-  
stoff 291.  
Phenylanilinothioformylhydr-  
azino-essigsäure 319.  
— essigsäureäthylester 320.  
— propionsäureäthylester  
323.
- Phenyl-anilinothioformyl-  
hydroxylamin 9.  
— anisalbenzylhydrazin 536.  
— apiosazon 218.  
— arabinosazon 217, 218.  
Phenylbenzal-aminobenzyl-  
benzalhydrazin 655.  
— benzylhydrazin 534.  
Phenylbenzaldehydphenyl-  
hydrazon 149.  
Phenylbenzalhydrazino-acet-  
amid 318.  
— acetylharnstoff 318.  
— essigsäure 318.  
— essigsäureäthylester 318.  
— essigsäureanilid 318.  
— essigsäuredimethylamino-  
anilid 318.  
— essigsäurephenylacetyl-  
hydrazid 412.  
— essigsäurephenylbenzal-  
hydrazid 412.  
— essigsäurephenylhydrazid  
413.  
Phenylbenzal-phenylhydr-  
azinoacetylharnstoff 318.  
— semicarbazid 281.  
— thiosemicarbazid 283.  
Phenyl-benzamidrazon 256.  
— benzhydrylthiosemicarb-  
azid 279, 579.  
— benzophenonphenylhydr-  
azon 153.  
Phenylbenzoylacetylen-  
phenylhydrazon 152.  
Phenylbenzoyldithiocarbazin-  
säure-äthylester 307.  
— benzylester 307.  
— methylester 307.  
Phenylbenzoyl-hydrazin 250,  
255.  
— hydroxylamin 8.  
— oxyphenylsemicarbazid  
600.  
— phenylthiosemicarbazid  
620.  
— propionsäurenitrophenyl-  
hydrazon 482.  
— semicarbazid 306.  
— thiocarbazinsäureäthyl-  
ester 306.  
— thiosemicarbazid 297.  
— thiosemicarbazidthio-  
carbonsäureäthylester  
315.  
Phenylbenzyl-acetylhydrazin  
539.  
— aminobenzylhydrazin 656.  
— benzalsemicarbazid 541.  
— benzalthiosemicarbazid  
541.  
— benzoylhydrazin 539.  
— diacetylhydrazin 539.  
— dibenzoylhydrazin 540.  
— hydrazin 532, 533.
- Phenylbenzyl-hydrazinhydr-  
oxybenzylat 533.  
— nitrobenzoylhydrazin 539.  
— semicarbazid 541, 542.  
— semicarbazidcarbonsäure-  
äthylester 312.  
— thiosemicarbazid 279, 296,  
541.  
Phenyl-bisdibromoxybenzyl-  
acetylhydrazin 605.  
— brenztraubensäurephenyl-  
hydrazon 352.  
Phenylbrom-benzoylhydrazin  
256.  
— cinnamoylhydrazin 263.  
— methylphenylthiosemi-  
carbazid 529.  
— nitrophenylthiosemicarb-  
azid 488.  
Phenylbromphenyl-benzal-  
thiosemicarbazid 433.  
— hydrazin 435.  
— thiosemicarbazid 433, 434,  
445.  
Phenylbutyrophenonphenyl-  
hydrazon 149.  
Phenylbutyryl-hydrazin 247.  
— semicarbazid 306.  
Phenyl-campherlythiosemi-  
carbazid 279, 297.  
— caproylhydrazin 248.  
— capryloylhydrazin 249.  
— carbäthoxythiosemicarb-  
azid 298.  
— carbaminyll- s. Anilino-  
formyl-  
— carbaminylhydroxylamin  
9.  
— carbazinsäure 286.  
— carbomethoxythiosemi-  
carbazid 297.  
— carboxyacetonyldisulf-  
oxyd, Phenylhydrazon-  
phenylhydrazid des 389.  
— carboxybenzoylsemicarb-  
azid 289.  
— chinonphenylhydrazon  
172.  
— chinonylacrylsäurephenyl-  
hydrazon 369.  
— chinonylpropionsäure-  
phenylhydrazon 369.  
— chinovosazon 219.  
Phenylchlor-acetylhydrazin  
243.  
— acetylsemicarbazid 305.  
— nitrophenylhydrazin 487.  
— phenacetylhydrazin 262.  
Phenylchlorphenyl-acetessig-  
säurenitrilphenylhydr-  
azon 356.  
— benzalthiosemicarbazid  
425.  
— hydrazin 426.

- Phenylchlorphenylthiosemi-  
carbазид 279, 296, 423,  
425, 429.
- Phenyleinnamoyl-hydrazin  
263.
- semicarbазид 307.
- Phenyl-cinnamylhydrazin  
560.
- coccosazon 228.
- crotonoylhydrazin 249.
- cuminalbenzylhydrazin  
535.
- Phenylcuminoyl-hydrazin  
263.
- semicarbазид 307.
- Phenylcyan-brenztrauben-  
säureäthylesterphenyl-  
hydrazon 380.
- essigsäurephenylhydrazid  
275.
- formamidrazon 266.
- hydroxylamin 9.
- methyl-naphthochinon-  
phenylhydrazon 370.
- Phenylcyclo-hexandioncar-  
bonsäureäthylester,  
Phenylhydrazon des 369.
- hexanoncarbonsäureessig-  
säuredimethylester,  
Phenylhydrazon des 381.
- hexanonessigsäure, Phenyl-  
hydrazon der 355.
- hexantrion, Phenylhydr-  
azone des 181.
- hexantrioncarbonsäure-  
äthylester, Phenylhydr-  
azon des 381.
- hexantrioncarbonsäure-  
nitril, Phenylhydrazon  
des 381.
- pentenon, Phenylhydrazon  
des 147.
- Phenyl-cygnosazon 228.
- diacetylhydrazin 245.
- diacetyltolylhydrazin 516.
- dianisoylhydroxylamin 10.
- Phenyl-dibenzoyl-hydrazin  
261.
- hydroxylamin 8.
- Phenyl-dibenzyl-carbohydr-  
azidcarbonsäureäthyl-  
ester 542.
- hydrazoniumhydroxyd  
533.
- thiosemicarbазид 296.
- Phenyl-dibromacetoxybenzyl-  
diacetylhydrazin 606.
- formylacetylhydrazin 605.
- propionylhydrazin 606.
- Phenyl-dibrombenzoyloxy-  
benzyl-acetylhydrazin  
605.
- formylhydrazin 604.
- propionylhydrazin 606.
- Phenyl-dibromoxybenzyl-  
acetylhydrazin 605.
- benzoylhydrazin 606, 607.
- diacetylhydrazin 606.
- formylhydrazin 604.
- hydrazin 604.
- önanthoylhydrazin 606.
- propionylhydrazin 606.
- Phenyl-dibrompropionyloxy-  
benzylacetylhydrazin  
605.
- diformylhydrazin 236.
- dihydroresorcylsäure-  
äthylesterphenylhydr-  
azon 369.
- diisobutyrylhydrazin 247.
- Phenyl-dimethylphenyl-hydr-  
азин 549.
- thiosemicarbазид 279, 297,  
548, 550.
- Phenyl-dinitrooxyphenylsemi-  
carbазид 289.
- Phenyl-dinitrophenyl-hydr-  
азин 489.
- hydroxylamin 13.
- thiosemicarbазид 492.
- Phenyl-dinitrotrimethyl-  
benzoylhydrazin 263.
- diphenylaminoformylthio-  
semicarbазид 298.
- Phenyl-diphenylencyclo-  
pentanon, Phenylhydr-  
azon des 154.
- pentenolon, Phenylhydr-  
azon des 201, 202.
- Phenyl-diphenyl-acetyl-  
hydrazin 577.
- diacetylhydrazin 577.
- hydrazin 576.
- thiosemicarbазид 577.
- Phenyl-dithio-carbazinsäure  
299.
- carbazinsäurecarbäthoxy-  
methylester 301.
- Phenyl-bisacetonysulfon-  
bisphenylhydrazon 186.
- phenylhydrazon 186.
- Phenyl-bisaminoguanidin  
583.
- bisbrenztraubensäure-  
hydrazon 583.
- naphthylketonphenyl-  
hydrazon 153.
- Phenyl-erythrosazon 209, 210.
- erythrosazon 209.
- Phenyl-lessigsäure-äthylester-  
phenylhydrazon 262.
- phenylamidrazon 262.
- Phenyl-formosazon 228.
- formylacetylhydrazin 244.
- Phenylformylessigsäure-  
äthylesterdiphenylhydr-  
azon 353.
- äthylesterphenylhydrazon  
353.
- Phenylformylessigsäure-  
methylesterdiphenylhydr-  
azon 353.
- methylesterphenylhydr-  
azon 353.
- phenylhydrazid 353.
- Phenylformylhydrazin 233.
- hydroxylamin 8.
- phenyljodoniumjodid,  
Phenylhydrazon des 136.
- Phenyl-fructosazon 225, 226.
- fucosazon 219.
- galaheptosazon 231.
- galaktosazon 228.
- galaoctosazon 232.
- galtsosazon 228.
- glutosazon 228.
- glycerinaldehydphenyl-  
hydrazon 207.
- glycerinsäure, Phenyl-  
hydrazid der 328.
- glycerosazon 202.
- glycylyphenylhydrazin 406.
- glykoheptosazon 230.
- glykononosazon 232.
- glykoocetosazon 232.
- glykosazon 225, 226.
- Phenylglyoxal-bismethyl-  
phenylhydrazon 168.
- bisphenylhydrazon 168.
- methylphenylsazon 168.
- nitromethylphenylhydr-  
azon 530.
- nitrophenylhydrazon 456,  
462, 473.
- oximnitromethylphenyl-  
hydrazon 530.
- phenylhydrazon 167.
- phenylsazon 168.
- tolylhydrazon 514.
- Phenylglyoxylsäure-äthyl-  
phenylhydrazon 351.
- dicarbonsäurephenylhydr-  
azon 387.
- methylphenylhydrazon 351.
- nitrilchlornitrophenyl-  
hydrazon 487, 488.
- nitrildinitrophenylhydr-  
azon 492.
- nitrilnitromethylphenyl-  
hydrazon 506, 531.
- nitrilnitrophenylhydrazon  
459, 482.
- nitrilphenylhydrazon 350.
- phenylamidrazon 351.
- phenylhydrazon 350.
- Phenyl-gulosazon 227.
- hydantoinensäurephenyl-  
hydrazid 406.
- Phenylhydrazin 67; additio-  
nelle Verbindungen 107;  
N-Metallderivate 107;  
Salze 108; funktionelle  
Derivate 117; Substitu-  
tionsprodukte 422.

- Phenylhydrazincarbonsäure 286; Derivate s. auch 276.
- Phenylhydrazincarbonsäure-äthylamidithiocarbon-säuremethylester 315.
- äthylester 276.
- Phenylhydrazincarbonsäure-äthylestercarbonsäure-äthylamid 311.
- amid 312.
- anilid 311.
- benzylamid 312.
- chlorid 311.
- methylanilid 311.
- methylanilid 311.
- toluidid 312.
- Phenylhydrazincarbonsäure-äthylester-dithiocarbon-säuremethylester 315.
- thiocarbon-säureamid 314.
- thiocarbon-säureanilid 314.
- thiocarbon-säurechlorid 313.
- Phenylhydrazincarbonsäure-amidcarbonsäureanilid 312.
- Phenylhydrazincarbonsäure-anilid-dithiocarbon-säuremethylester 315.
- thiocarbon-säureäthylester 314.
- thiocarbon-säureanilid 314.
- thiocarbon-säurebenzylester 314.
- thiocarbon-säuremethylester 314.
- Phenylhydrazincarbonsäure-carbonsäureamid 311.
- methylesterdithiocarbon-säuremethylester 315.
- thiocarbon-säureamid 313.
- thiocarbon-säuremethylesteramid 313, 314.
- Phenylhydrazindicarbon-säure-bisacetylamid 312.
- diäthylester 311.
- Phenylhydrazindisulfonsäure 416, 643, 647.
- Phenylhydrazindithio-carbon-säure 299.
- carbon-säurecarbäthoxy-methylester 301.
- Phenylhydrazino-acetaldehyd-phenylhydrazon 412.
- acetonphenylhydrazon 412.
- acetylharnstoff 317.
- äthyldiphenylthiosemi-carbazid 411.
- ameisen-säure 286.
- ameisen-säureäthylester 276.
- benzaldehydanil 619.
- Phenylhydrazino-benzocyclo-heptadienondicarbon-säurediäthylester 637.
- benzylmalonsäure 635.
- benzylnaphthol 614.
- bisdimethylaminodiphenylmethan 658.
- bisdimethylaminotriphenylmethan 658.
- bishydroxylaminodiphenyl 659.
- bishydroxylaminotoluol 659.
- buttersäure 323, 324.
- campherphenylhydrazon 618.
- campherylglykolsäure 366.
- campherylidenessigsäure-äthylester 366.
- campherylidenessigsäure-methylester 366.
- caprylsäurenitril 325.
- chinonphenylhydrazon 621.
- cyanbuttersäureäthylester 329.
- diacetoxy-naphthalin 615.
- dicarbomethoxytricarbal-lylsäuretrimethylester 335.
- dimethylcyclohexenol 622.
- dioxydiphenyl 615.
- dioxydiphenylcarbon-säureäthylester 637.
- essigsäure 316, 321.
- Phenylhydrazinoessigsäure-anilid, Acetessigester-derivat des 345.
- dimethylaminoanilid 317;
- Acetessigesterderivat des 345.
- phenylacetylhydrazid 412.
- phenylhydrazid 412, 413.
- Phenylhydrazino-gallaceto-phenonphenylhydrazon 623.
- isobuttersäure 324.
- Phenylhydrazinoisobutter-säure-amid 324.
- nitril 324.
- Phenylhydrazino-lävulin-säureäthylesterphenyl-hydrazon 413.
- malonsäurebisphenyl-hydrazid 413.
- Phenylhydrazinomethylen-acetessigsäureäthylester 365.
- fluoren 151.
- malonsäureäthylesteranilid 375.
- malonsäurediäthylester 375.
- Phenylhydrazino-naphthol-disulfonsäure 649.
- naphthylacetat 613.
- naphthylbenzoat 612, 613.
- oxyanthrachinonsulfon-säure 649.
- phenoxyessigsäure 598.
- phenylessigsäure 633.
- phenylhydrazonindolenin 619.
- phenylisobernsteinsäure 635.
- phenylpikrylhydrazino-äthan 496.
- phenylresorcin 615.
- propionsäure 322.
- propionsäureäthylester 323.
- styrylpropionsäure 634.
- trioxyacetophenonphenyl-hydrazon 623.
- Phenylhydrazin-sulfonsäure 415, 638, 639.
- thiocarbon-säure 293.
- Phenylhydrazinthiocarbon-säureäthylesterthiocarbon-säure-acetylamid 314.
- amid 315.
- benzoylamid 315.
- Phenylhydrazintrisulfonsäure 643.
- Phenylhydrazonoacetamino-aceton 342.
- acetophenon 351.
- Phenylhydrazonoacetyl-carb-amidsäure 336.
- phenylhydrazonopropan 236.
- Phenylhydrazonoäthylacetyl-resorcinacetat 211.
- benzoat 211.
- Phenylhydrazonoäthyliden-aminoacetnitril 270.
- Phenylhydrazonoamino-acetamidoxim 267.
- aceton 341.
- acetnitril 266.
- acetophenylhydrazon 342.
- acetophenon 351.
- butandicarbon-säure 409.
- essigsäure 265.
- essigsäurephenylhydrazid 268.
- thioacetamid 269.
- Phenylhydrazonoanisalamino-acetonitril 271.
- Phenylhydrazonobenzalamino-aceton 343.
- acetnitril 270.
- Phenylhydrazono-benzoyl-hydrazonobuttersäure-äthylester 362.
- benzylphenylhydrazindithiocarbon-säuremethylester 307.



- Phenylhydrazonobromessig-  
säure-äthylester 270.  
— menthylester 270.  
Phenylhydrazonocampheryl-  
essigsäure-äthylester 366.  
— methylester 366.  
Phenylhydrazonochlor-acet-  
aldehyd 338.  
— acetaldehydphenylhydr-  
azon 338.  
— essigsäureäthylester 270.  
Phenylhydrazono-cinnamal-  
aminoacetonitril 270.  
— cuminalaminoacetonitril  
270.  
— glutaconsäure 378.  
— hydroxylaminoacetophe-  
nonoxim 352.  
— isonitromethanmethyl-  
äther 308.  
— jodnitromethan 308.  
— malonsäuredihydrazid,  
Bisphenylhydrazonoacet-  
essigsäureäthylester-Deri-  
vat des 373.  
— methandisulfonsäure 308.  
— methylacetessigsäureäthyl-  
ester 365.  
— methylenaminoaceton 343.  
Phenylhydrazonomethyl-  
malonsäure-äthylester-  
anilid 375.  
— diäthylester 375.  
Phenylhydrazonomethylphe-  
nylhydrazono-propan  
157.  
— propionsäurenitril 359.  
Phenylhydrazononaphthalin-  
tetrahydrid 146.  
Phenylhydrazononitro-acet-  
aldoxim 338.  
— acetamid 271.  
— acetonitril 271.  
— essigsäuremethylester 271.  
Phenylhydrazononitrophenyl-  
hydrazono-buttersäure  
482.  
— propandicarbonssäuredi-  
äthylester 485.  
Phenylhydrazono-oxybenzal-  
aminoacetonitril 271.  
— oxybenzylfluoren 201.  
— phenylcyclohexylessig-  
säure 355.  
— phenylhydrazinoinden 619.  
— propionylglykolsäure 339.  
— salicylalaminoacetonitril  
271.  
— semicarbazonopentan 160.  
— trimethylcyclopentylessig-  
säure 349.  
— vanillalaminoacetonitril  
271.  
Phenylhydrindonphenylhydr-  
azon 152.  
Phenylhydroxylamin 2.  
Phenylidosazon 227.  
Phenyliminobenzyl-benzoyl-  
phenylhydrazin 261.  
— phenylhydrazin 251, 256.  
Phenyliminomethyl-hydrazo-  
benzol 619.  
— phenylhydrazin 233.  
— phenylhydrazonopropion-  
säurenitril 358.  
Phenyliminophenylhydrazo-  
nobuttersäurenitril 364.  
Phenyl-isobutylphenylketon-  
phenylhydrazon 150.  
— isobutyrylcyanform-  
amidrazon 269.  
— isobutyrylhydrazin 247.  
— isobutyrylsemicarbazid  
306.  
— isocaproylhydrazin 248.  
Phenylisopropyliden-benzoyl-  
semicarbazid 281.  
— benzylthiosemicarbazid  
281.  
— semicarbazid 280.  
— thiosemicarbazid 281.  
Phenyl-isorhodeosazon 219.  
— isothiosemicarbazidessig-  
säure 299.  
— isovalerophenonphenyl-  
hydrazon 150.  
— isovalerylhydrazin 248.  
— isovalerylsemicarbazid 306.  
— jodbenzoylhydrazin 257.  
— jodphenylhydrazin 453.  
— lävulinsäurephenylhydr-  
azon 354.  
— laurinoylhydrazin 249.  
— lyxosazon 218.  
Phenylmalonsäure-bisphenyl-  
hydrazid 275.  
— nitrilphenylhydrazid 275.  
Phenyl-mannoheptosazon 230,  
231.  
— mannononosazon 232.  
— mannootosazon 232.  
— mannosazon 225, 226.  
— mercaptoacetonphenyl-  
hydrazon 186.  
Phenylmethoxyphenyl-carbo-  
hydrazidcarbonsäure-  
äthylester 600.  
— nitrobenzalthiosemicarb-  
azid 594.  
— thiosemicarbazid 594.  
Phenylmethyলামিনো-ফর্মিল-  
hydroxylamin 9.  
— thioformylhydroxylamin  
9.  
Phenylmethylanilinoformyl-  
thiosemicarbazid 298.  
Phenylmethylen-aminobenzyl-  
methylenhydrazin 655.  
— benzylhydrazin 534.  
Phenylmethylenhydrazino-  
essigsäureanilid 317.  
Phenylmethyl-fructosazon  
226.  
— glykosazon 226.  
Phenyl-naphthyl-benzalthio-  
semicarbazid 572.  
— benzylthiosemicarbazid  
297.  
— hydrazin 562.  
— ketonphenylhydrazon 153.  
— semicarbazid 565.  
— thiosemicarbazid 297, 565,  
566, 572, 573.  
Phenylnitrobenzal-hydrazino-  
essigsäure 318.  
— hydrazinoessigsäureäthyl-  
ester 318.  
— semicarbazid 282.  
— thiosemicarbazid 283.  
Phenylnitro-benzoylhydrazin  
257.  
— benzylformylhydrazin 546.  
— benzylhydrazin 544, 546.  
— cyanbenzylhydrazin 633.  
Phenylnitroformaldehyd-  
bromnitrophenylhydr-  
azon 488, 489.  
— chlornitrophenylhydrazon  
487.  
— nitromethylphenylhydr-  
azon 505, 530.  
— nitrophenylhydrazon 479.  
— phenylhydrazon 259.  
Phenylnitro-methylphenyl-  
thiosemicarbazid 531.  
— phenylbenzalthiosemicarb-  
azid 465.  
— phenylsemicarbazid 458,  
466, 480.  
— phenylthiosemicarbazid  
458, 465, 466, 480.  
Phenyl-nitrosaminoessig-  
säurephenylacetylhydr-  
azid 406.  
— nitrosoformaldehydnitro-  
phenylhydrazon s. Ni-  
trosobenzalnitrophenyl-  
hydrazin (S. 479).  
— nitrosophenylacetylhydr-  
oxylamin 12.  
— nitrosophenylhydroxyl-  
amin 11.  
— önanthoylhydrazin 248.  
Phenylloxalessigsäure-äthyl-  
esternitrilphenylhydrazon  
380.  
— diäthylesterphenylhydr-  
azon 379.  
Phenyl-oxybenzylhydrazin  
604.  
Phenyl-oxy-naphthyl-benzyl-  
hydrazin 614.  
— thiosemicarbazid 613.

- Phenylloxyphenylsemicarbazid 600.
- Phenyl-perseulosazon 231.
- phenacetylhydrazin 262.
- Phenylphenyl-äthylidensemi-  
carbaid 289.
- benzalhydrazinoacetylharn-  
stoff 318.
- glycylosemicarbazid 406.
- Phenylphenylhydrazino-  
acetylharnstoff 317.
- oxochinazolintetrahydrid-  
carbonsäure 408.
- Phenylphenylhydrazono-  
acetylharnstoff 337.
- benzylidithiocarbazin-  
säuremethylester 307.
- Phenylphenyl-isobutylketon-  
phenylhydrazon 150.
- propylketonphenylhydr-  
azon 149.
- Phenylpropionaldehydsulfon-  
säurephenylhydrazon 396.
- Phenylpropionyl-hydrazin  
246.
- semicarbazid 306.
- thiosemicarbazid 297.
- Phenyl-propylphenylketon-  
phenylhydrazon 149.
- rhamnoheptosazon 231.
- rhamnohexosazon 229.
- rhamnosazon 219.
- rhodosazon 219.
- ribosazon 217.
- salicylalbenzylhydrazin  
536.
- Phenylsemicarbazid 276, 287.
- Phenylsemicarbazid-carbon-  
säure 311.
- carbonsäureäthylester 312.
- essigsäure 319.
- essigsäureäthylester 319.
- propionsäureäthylester  
323.
- Phenyl-semicarbazinoamino-  
benzol 652.
- sorbosazon 227.
- stearylhydrazin 249.
- styrylsemicarbazid 289.
- sulfonacetonphenylhydr-  
azon 186.
- sulfonaphthylhydrazin-  
sulfonsäure 646.
- sulfonbenzophenonphenyl-  
hydrazon 199.
- sulfonaphthylsulfon-  
acetonphenylhydrazon  
202.
- sulfophenylthiosemicarb-  
azid 642.
- tagatosazon 228.
- tetrosephenylhydrazon  
211.
- thioacetonphenylhydrazon  
186.
- Phenylthiocarbaminyl- s.  
Anilinothioformyl-.
- Phenyl-thiocarbazinsäure 293.
- thionylbenzylhydrazin 543.
- thiosemicarbazid 278, 294.
- thiosemicarbazidcarbon-  
säure 313.
- Phenylthiosemicarbazidcar-  
bonsäure-äthylester 298,  
314.
- diphenylamid 298.
- methylanilid 298.
- methylester 297.
- Phenylthiosemicarbazid-essig-  
säure 319.
- essigsäureäthylester 320.
- thiocarbonsäureäthylester  
315.
- Phenylthiosemicarbazino-  
benzoesäure 629.
- benzolsulfonsäure 642.
- Phenyl-thioureidobenzalde-  
hydphenylhydrazon 401.
- threosazon 209.
- tolubenzylthiosemicarb-  
azid 554.
- toluyldhydrazin 262.
- Phenyltolyl-acetylhydrazin  
516.
- benzalsemicarbazid 500,  
519.
- benzalthiosemicarbazid  
508.
- carbohydrazidcarbon-  
säureäthylester 520, 522.
- diacetylhydrazin 516.
- hydrazin 497, 506, 511.
- isopropylidenthiosemi-  
carbaid 519.
- Phenyltolylketon-diphenyl-  
hydrazon 149.
- phenylhydrazon 149.
- Phenyltolylsemicarbazid 289,  
500, 501, 507, 509, 518,  
520.
- Phenyltolylsemicarbazid-car-  
bonsäureäthylester 312,  
522.
- dithiocarbonsäuremethyle-  
ster 501, 509.
- Phenyltolyl-thiocarbohydr-  
azidcarbonsäureäthyl-  
ester 521, 522.
- thiosemicarbazid 279, 296,  
500, 501, 507, 509, 519,  
520.
- Phenyl-tribenzoylhydrazin  
261.
- tribromphenylthiosemi-  
carbaid 452.
- trichloracetylbenzoylhydr-  
azin 259.
- Phenyltrimethyl-benzylthio-  
semicarbazid 560.
- phenylsemicarbazid 556.
- Phenyl-trinitrophenylhydr-  
azin 493.
- triphenylcarbinhydrazin  
581.
- tritolylcarbinhydrazin 582.
- Phenylureido-benzalphenyl-  
hydrazin 256.
- essigsäurephenylhydrazid  
406.
- phenylglyoxylsäurephenyl-  
hydrazon 408.
- Phenyl-volemosazon 231.
- volemosazon 231.
- Phenylkenyl-acetylhydrazin  
577.
- diacetylhydrazin 577.
- hydrazin 576.
- thiosemicarbazid 577.
- Phenylxylosazon 218.
- Phloroglucintrioxim 34.
- Phosphorigsäurebisphenyl-  
hydrazid 420.
- Phosphorsäure-äthylamidbis-  
phenylhydrazid 421.
- amylamidbisphenylhydr-  
azid 421.
- bisphenylbenzoylhydrazid  
421.
- diäthylamidbisphenyl-  
hydrazid 421.
- dichloracetylamidbis-  
phenylhydrazid 421.
- dimethylamidbisphenyl-  
hydrazid 421.
- dipropylamidbisphenyl-  
hydrazid 421.
- isobutylamidbisphenyl-  
hydrazid 421.
- methylanilidbisphenyl-  
hydrazid 421.
- naphthylesterbisphenyl-  
hydrazid 421.
- propylamidbisphenylhydr-  
azid 421.
- trichloracetylamidbis-  
phenylhydrazid 421.
- triphenylhydrazid 422.
- tristolyldhydrazid 528.
- Phthalaldehydbisphenylhydr-  
azon 168.
- Phthalaldehydsäure-diphenyl-  
hydrazon 352.
- methylphenylhydrazon  
352.
- Phthalamidsäurephenylhydr-  
azid 275.
- Phthalonsäure-diäthylester-  
phenylhydrazon 379.
- methylphenylhydrazon  
379.
- Phthalsäure-amidphenyl-  
hydrazid 275.
- bisphenylhydrazid 275.
- phenylbenzoylhydrazid  
274.

Phthalsäurephenylhydrazid 274.  
 Pikrocyaninsäure 61.  
 Pikryl- s. auch (2.4.6-) Tri-  
 nitrophenyl-.  
 Pikryl-aminoacetophenon-  
 phenylhydrazon 402.  
 — hydrazin 493.  
 — naphthylhydrazin 562,  
 569.  
 — oxyphenylbenzylbenz-  
 amidin 23.  
 Pinakolinphenylhydrazon 131.  
 Pinoylameisensäurephenyl-  
 hydrazon 379.  
 Propanolonal, Bisphenylhydr-  
 azone des 202.  
 Propanonal, Phenylhydrazone  
 155—157, 236, 252; To-  
 lyldiazon 513; Naph-  
 thylhydrazon 563.  
 Propanondial, Phenylhydr-  
 azone 178, 179, 237; Bis-  
 tolyldiazon 514.  
 Propionaldehyd-diphenyl-  
 hydrazon 129.  
 — methylphenylhydrazon  
 129.  
 — nitrophenylhydrazon 469.  
 — phenylhydrazon 128.  
 Propion-hydroxamsäurephe-  
 nylhydrazon 246.  
 — hydroximsäurephenyl-  
 hydrazid 246.  
 Propionyl- s. auch Propylon-.  
 Propionylameisensäure-äthyl-  
 esterphenylhydrazon 343.  
 — nitrilphenylhydrazon 344.  
 — nitriltolylhydrazon 524; s.  
 auch 502.  
 — phenylhydrazon 343.  
 — tolyldiazon 502.  
 Propionylbutyryl-bisphenyl-  
 hydrazon 161.  
 — phenylsazon 161.  
 Propionylcarbinolmethyl-  
 ätherphenylhydrazon 187.  
 Propionylcyanid-phenylhydr-  
 azon 344.  
 — tolyldiazon 502, 524.  
 Propionylidibrom-acetoxyben-  
 zylphenylhydrazin 606.  
 — benzoyloxybenzylphenyl-  
 hydrazin 606.  
 — oxybenzylphenylhydrazin  
 606.  
 Propionyl-diphenylhydrazin  
 246.  
 — ditolylhydrazin 499,  
 517.  
 — methylphenylhydrazin  
 246.  
 — naphthochinonphenyl-  
 hydrazon 181.

Propionyl-oxy-dimethylhydr-  
 azobenzol 609.  
 — methylhydrazlobenzol 608.  
 Propionylphenylidibrom-acet-  
 oxybenzylhydrazin 606.  
 — benzoyloxybenzylhydr-  
 azin 606.  
 — oxybenzylhydrazin 606.  
 Propionyl-phenylhydrazin  
 246.  
 — tolyldiazon 499, 517.  
 Propionylvaleryl-bisphenyl-  
 hydrazon 162.  
 — phenylsazon 162.  
 Propiophenonphenylhydrazon  
 142.  
 Propyl-acetophenonphenyl-  
 hydrazon 143.  
 — benzalacetophenylhydr-  
 azon 147.  
 — hydraerylsäurephenyl-  
 hydrazid 325.  
 Propyliden-bishydrazobenzol  
 128.  
 — diphenylhydrazin 129.  
 — methylphenylhydrazin  
 129.  
 — nitrophenylhydrazin 469.  
 — phenylhydrazin 128.  
 Propylisonitrosopropylketon-  
 phenylhydrazon 161.  
 Propylon- s. auch Propionyl-.  
 Propyloncamphanon, Phenyl-  
 hydrazon 166; Bromphe-  
 nylhydrazon 438.  
 Propyl-oxyphenyläthylketon-  
 phenylhydrazon 197.  
 — pentadecylketonphenyl-  
 hydrazon 131.  
 Propylphenyl-hydrazin 121.  
 — hydrazinhydroxypropylat  
 121.  
 Propyl-styrylketonphenyl-  
 hydrazon 147.  
 — tolylketonphenylhydrazon  
 143.  
 Protocatechualdehyd-diben-  
 zoatphenylhydrazon 205.  
 — phenylhydrazon 204.  
 Pseudocumolazo-nitroso-  
 resorcin 556.  
 — oxychinonoxim 556.  
 Pseudojononbromphenyl-  
 hydrazon 436.  
 Pulegon, Oxaminooxim aus  
 42.  
 Pulegon-dioximhydrat 49.  
 — hydroxylamin 41.  
 — hydroxylaminooxim 42.  
 Purpursäure aus  
 Dinitrokresol 59, 62.  
 Dinitronaphthol 60.  
 Dinitrooxybenzoesäure-  
 äthylester 62.  
 Dinitrophenol 58.

Purpursäure aus  
 Dinitrosalicylsäureäthyl-  
 ester 61.  
 Pikraminsäure 65.  
 Pikrinsäure 60, 61.  
 Verbindung  $C_{11}H_5O_7N_4K$   
 62.  
 Pyrensäurephenylhydrazon  
 382.  
 Pyrocinchonsäurephenylhydr-  
 azid 274.  
 Pyrogallolaldehydphenyl-  
 hydrazon 210.

## Q.

Quereit, Bisphenylhydrazon  
 eines Cyclohexantriol-  
 dions aus 219.

## R.

Resacetophenon-acetat-  
 phenylhydrazon 206.  
 — benzoatphenylhydrazon  
 206.  
 — carbonsäurebromphenyl-  
 hydrazon 448.  
 — diäthylätherphenylhydr-  
 azon 206.  
 — phenylhydrazon 206.  
 Resodiacetophenon-acetat-  
 phenylhydrazon 211.  
 — benzoatphenylhydrazon  
 211.  
 — bisbromphenylhydrazon  
 440.  
 — bisphenylhydrazon 212.  
 — methylätherbisphenyl-  
 hydrazon 212.  
 — phenylhydrazon 211.  
 Resorcindialdehydbisphenyl-  
 hydrazon 211.  
 Resorcyaldehyd-methyläther-  
 phenylhydrazon 204.  
 — phenylhydrazon 204.  
 Retenchinonphenylhydrazon  
 176.  
 Rhamno-heptonsäurephenyl-  
 hydrazid 334.  
 — heptosephenylhydrazon  
 230.  
 — hexonsäurephenylhydr-  
 azid 332.  
 Rhamnonsäurephenylhydr-  
 azid 330.  
 Rhamnooctonsäurephenyl-  
 hydrazid 335.  
 Rhamnose-äthylphenylhydr-  
 azon 217.  
 — allylphenylhydrazon 217.  
 — bromphenylhydrazon 441.  
 — diphenylhydrazon 217.

- Rhamnose-isoamylphenylhydrazon 217.  
 — methylätherphenylhydrazon 216.  
 — methylphenylhydrazon 217.  
 — nitrophenylhydrazon 457, 464, 477.  
 — phenylbenzylhydrazon 538.  
 — phenylhydrazon 216.  
 — trimethylätherphenylhydrazon 216.  
 Rhamnosobis-bromphenylhydrazon 442.  
 — nitrophenylhydrazon 477.  
 — phenylhydrazon 219.  
 Rhodeonsäurephenylhydrazid 330.  
 Rhodosediphenylhydrazon 217.  
 Ribonsäurephenylhydrazid 330.  
 Ribose-bromphenylhydrazon 441.  
 — phenylbenzylhydrazon 537.  
 — phenylhydrazon 215.  
 Ricinelaidsäurephenylhydrazid 325.  
 Ricinolsäurephenylhydrazid 325.  
 Ricinsäurephenylhydrazid 325.  
 S.  
 Saccharinsäurephenylhydrazid 330.  
 Salicyl-bisbromphenylhydrazon 440.  
 — osazon 212.  
 — phenylosazon 212.  
 — tolylosazon 515.  
 Salicyl-ameisensäurephenylhydrazon 391.  
 — phenylhydrazin 325.  
 Salicylal-acetonphenylhydrazon 198.  
 — acetylhydrazinoanisol 593.  
 — aminobenzaldehydphenylhydrazon 401.  
 — aminobenzyl-naphthylsalicylalhydrazin 655.  
 — aminophenylguanidin 284.  
 — benzoylhydrazinoanisol 594.  
 — phenylhydrazin 536.  
 — bisnitrobenzylhydrazin 547.  
 — brommethylphenylhydrazin 529.  
 — bromphenylhydrazin 432, 439.  
 Salicylalchlorphenylhydrazin 423, 424, 427.  
 Salicylaldehydacetaminophenylhydrazon 652.  
 Salicylaldehydäcetyl-bromphenylhydrazon 432, 443.  
 — chlorphenylhydrazon 423.  
 — methoxyphenylhydrazon 593.  
 — nitrophenylhydrazon 464.  
 — phenylhydrazon 237.  
 — tolylhydrazon 499.  
 Salicylaldehydbenzoyl-bromphenylhydrazon 444.  
 — chlorphenylhydrazon 425, 428.  
 — dimethylphenylhydrazon 548.  
 — methoxyphenylhydrazon 594.  
 — phenylhydrazon 254.  
 — tolylhydrazon 500.  
 Salicylaldehyd-benzylhydrazon 536.  
 — bisnitrobenzylhydrazon 547.  
 — bromäthylätherphenylhydrazon 188.  
 — brommethylphenylhydrazon 529.  
 — bromphenylacetylhydrazon 432, 443.  
 — bromphenylbenzoylhydrazon 444.  
 — bromphenylhydrazon 432, 439.  
 — carbonsäureäthylesterphenylhydrazon 189.  
 — carboxyphenylhydrazon 629.  
 — chlorphenylacetylhydrazon 423.  
 — chlorphenylbenzoylhydrazon 425, 428.  
 — chlorphenylhydrazon 423, 424, 427.  
 — cyanphenylhydrazon 284, 625.  
 — dimethylphenylbenzoylhydrazon 548.  
 — dinitrophenylhydrazon 492.  
 — diphenylhydrazon 191.  
 — essigsäurephenylhydrazon 189.  
 — guanylphenylhydrazon 284.  
 — methoxyphenylacetylhydrazon 593.  
 — methoxyphenylbenzoylhydrazon 594.  
 — methoxyphenylhydrazon 593.  
 — methylphenylhydrazon 191.  
 Salicylaldehyd-methyltolylhydrazon 515.  
 — nitromethylphenylhydrazon 530.  
 — nitrophenylacetylhydrazon 464.  
 — nitrophenylhydrazon 457, 463, 475.  
 — nitrosobenzhydrylhydrazon 579.  
 — phenylbenzylhydrazon 536.  
 — phenylhydrazon 188.  
 — pikrylätherphenylhydrazon 188.  
 — pikrylhydrazon 495.  
 — sulfonsäurephenylhydrazon 397.  
 — tolubenzylhydrazon 554.  
 — tolylhydrazon 498, 515.  
 — trinitroäthoxyphenylhydrazon 596.  
 — trinitrophenylhydrazon 495.  
 Salicylal-dicyanphenylhydrazin 271.  
 — dinitrophenylhydrazin 492.  
 — diphenylhydrazin 191.  
 Salicylalhydrazino-acetaminobenzol 652.  
 — anisol 593.  
 — benzoessäure 629.  
 — benzonitril 625.  
 — hydrazimtsäure 634.  
 — naphthol 613.  
 — phenylpropionsäure 634.  
 Salicylal-methoxyphenylhydrazin 593.  
 — methylphenylhydrazin 191.  
 — methyltolylhydrazin 515.  
 — nitromethylphenylhydrazin 530.  
 — nitrophenylhydrazin 457, 463, 475.  
 — oxamidsäurenitrilphenylhydrazon 271.  
 — phenylbenzylhydrazin 536.  
 — phenylhydrazin 188.  
 — salicylalaminobenzyl-naphthylhydrazin 655.  
 — tolubenzylhydrazin 554.  
 — tolylhydrazin 498, 515.  
 — trinitroäthoxyphenylhydrazin 596.  
 — trinitrophenylhydrazin 495.  
 Salicyl-amidcarbonsäurephenylhydrazid 287.  
 — säurephenylhydrazid 325.  
 Salolphosphorsäurebisphenylhydrazid 421.  
 Santonsäure-äthylesterphenylhydrazon 367.  
 — phenylhydrazon 367.

Schleimsäure-bisphenylhydr-  
azid 334.  
— phenylhydrazid 334.  
Schwefelsäurebisäthoxyphenylhydrazid 602.  
Semicarbazino-acetylbrenz-  
catechin 622.  
— aminobenzol 652.  
— benzalaminobenzol 652.  
— benzamid 629.  
— benzocsäure 626.  
— benzolsulfonsäure 642.  
— bisdimethylaminodiphenylmethan 658.  
— bishydroxylaminotoluol 659.  
— campherylidenessigsäure 637.  
— dioxyacetophenon 622.  
— methylmethoäthylbicyclohexanon, Semicarbazon des 617.  
— methylmethoäthylcyclopentanon, Semicarbazon des 617.  
— phenylharnstoff 652.  
Sorbinsäurephenylhydrazid 250.  
Stearolsäurephenylhydrazid 250.  
Stearoylphenylhydrazin 249.  
Succinaldehydsäure-bromphenylhydrazid, Bromphenylhydrazon des 447.  
— nitrophenylhydrazon 481.  
— phenylhydrazid, Phenylhydrazon des 345.  
— phenylhydrazon 345.  
— tolylhydrazid, Tolyhydrazon des 524.  
Succindialdehyd-bisdiphenylhydrazon 158.  
— bismethylphenylhydrazon 158.  
— bisnitrophenylhydrazon 455.  
— bisphenylbenzylhydrazon 536.  
— bisphenylhydrazon 157.  
— bromphenylhydrazon 437.  
Succinylbis-acetylphenylhydrazin 272, 273.  
— formylphenylhydrazin 272.  
— phenylthiosemicarbazid 297.  
Succinylobernsteinsäurediäthylester-bisphenylhydrazon 386.  
— phenylhydrazon 386.  
Sulfobenzolazo-cyanessigsäureäthylester 642.  
— dinitrophenyllessigsäuremethylester 642.  
— nitroäthan 642.  
— nitroäthylalkohol 642.

Sulfobenzolazo-nitromethan 641.  
— nitromethylpropan 642.  
Sulfohydrazino-anisol 595, 602.  
— benzoessäure 631.  
— benzolsulfonsäure 643.  
— oxyanthrachinon 623.  
— phenetol 602.  
— phenol 595, 602.  
— zimtsäure 634.  
Sulfophenyl-acetamidrazon 641.  
— hydrazinonaphthalinsulfonsäure 646.  
— semicarbazid 642.

## T.

Talonsäurephenylhydrazid 332.  
Talsemethylphenylhydrazon 223.  
Terephthalaldehydsäurephenylhydrazon 352.  
Terephthalylbis-aminoacetaldehydbisphenylhydrazon 398.  
— cyanessigsäureäthylester-bisphenylhydrazon 389.  
Tetrabenzoylhydroxylaminostyrylpropionhydroxamsäure 57.  
Tetrabromdiacetoxybenzyl-bisacetylphenylhydrazon 241.  
— phenylhydrazonacetylphenylhydrazon 241.  
Tetrabromdioxybenzyl-bisphenylhydrazon 213.  
— osazon 213.  
Tetrabromphenylhydrazin 453.  
Tetrachloracetoxybenzaldehyd-acetylphenylhydrazon 239.  
— phenylhydrazon 191.  
Tetrachlor-äthoxybenzaldehydphenylhydrazon 191.  
— oxybenzaldehydphenylhydrazon 191.  
Tetrahydrocarvon, Phenylhydrazon der Isopropylacetylvaleriansäure aus 348.  
Tetrahydronaphthochinonimid-naphthylhydrazon 563.  
— nitrophenylhydrazon 473.  
— phenylhydrazon 170.  
— tetrahydronaphthylhydrazon 561.  
Tetrahydro-naphthochinonphenylhydrazon 170.  
— naphthylhydrazin 560.

Tetraioddiacetoxybenzyl-bisacetylphenylhydrazon 241.  
— phenylhydrazonacetylphenylhydrazon 241.  
Tetraioddioxybenzyl-bisphenylhydrazon 213.  
— osazon 214.  
Tetrakisbenzolazodiacetylaceton 185.  
Tetramethoxy-äthoxybenzolazodibenzoylmethan 232.  
— benzolazodibenzoylmethan 231.  
— benzophenonphenylhydrazon 220.  
— hydrazobenzol 614.  
Tetramethyl-acetophenonphenylhydrazon 143, 144.  
— benzophenonphenylhydrazon 150.  
— cyclobutandion, Bisphenylhydrazon des 165.  
— cyclopentancarbonsäurephenylhydrazid 250.  
— diphenacylbisphenylhydrazon 175.  
— hydrazobenzol 547, 548, 549, 552, 553.  
Tetranitrohydrazobenzol 494.  
Tetraoxonaphthalintetrahydrid, Oximphenylhydrazon des 184.  
Tetraoxy-nitrophenylhydrazonocaprinsäure 485.  
— phenylhydrazonocaprinsäurephenylhydrazid 395.  
Tetraphenyl-carbohydrazid 304.  
— cyclopentenolon, Bromphenylhydrazon des 440.  
— hydrazin 125.  
Tetratolyldiazin 512.  
Thio-bernsteinsäurephenylhydrazid 273.  
— bismalonsäurebisphenylhydrazid 329.  
— carbamidsäurephenacyl-ester, Phenylhydrazon des 194.  
— carbonylbisaminobenzaldehydbisphenylhydrazon 401.  
— dimalonsäuretetraakisphenylhydrazid 329.  
Thiokohlensäurediäthylesterdiphenylsemicarbazon 316.  
— phenylhydrazon 308.  
Thiokohlensäure-methylesteräthylesterdiphenylsemicarbazon 316.  
— phenylhydrazon 308.  
Thionyläthylphenylhydrazin 415.

- Thionyl-allylphenylhydrazin 415.  
 — bromnitrophenylhydrazin 488.  
 — bromphenylhydrazin 449.  
 — chlorphenylhydrazin 430.  
 — dibromphenylhydrazin 450.  
 — hydrazinobenzoessäure 627, 630, 632.  
 — isobutylphenylhydrazin 415.  
 — methylphenylhydrazin 415.  
 — naphthylhydrazin 568, 575.  
 — nitrophenylhydrazin 460, 467.  
 — phenylbenzylhydrazin 543.  
 — phenylhydrazin 414.  
 — tolylhydrazin 504, 527.  
 Thiophosphorsäure-isobutylamidbisphenylhydrazid 422.  
 — phenylesterbisphenylhydrazid 422.  
 — trisphenylhydrazid 422.  
 Threonsäurephenylhydrazid 328.  
 Threosephenylbenzylhydrazon 537.  
 Thymochinon- s. auch Methylisopropylchinon-.  
 Thymochinonbenzoyl-naphthylhydrazon 564.  
 — phenylhydrazon 253.  
 Thymochinon-carbonsäurephenylhydrazon 367.  
 — dinitrophenylhydrazon 491.  
 — naphthylhydrazon 563.  
 — nitrophenylhydrazon 456.  
 Thymochinonoxim-benzoatbenzoylphenylhydrazon 253.  
 — dinitrophenylhydrazon 491.  
 — nitrophenylhydrazon 456.  
 Thymochinonphenylhydrazon 167.  
 Tolacalbenzamidin, Phenylhydrazon des 169.  
 Tolubenzyl-dibenzoylhydrazin 554.  
 — hydrazin 554.  
 — semicarbazid 554.  
 Toluchinon- s. auch Methylchinon-.  
 Toluchinon-acetimidnitromethylphenylhydrazon 505.  
 — äthylimidnitromethylphenylhydrazon 505.  
 — benzoylnaphthylhydrazon 564.  
 — benzoylphenylhydrazon 253.  
 Toluchinoncarbonsäure-naphthylhydrazon 575.  
 — phenylhydrazon 366.  
 — tolylhydrazon 503, 525.  
 Toluchinondinitrophenylhydrazon 491.  
 Toluchinonimid-naphthylhydrazon 570.  
 — nitrophenylhydrazon 456, 462, 473.  
 — tolylhydrazon 498, 507.  
 Toluchinonoxim-benzoatbenzoylphenylhydrazon 253.  
 — dinitrophenylhydrazon 491.  
 — nitrophenylhydrazon 456.  
 Toluchinonsulfohydrazon-tolylhydrazon 498.  
 Toluchinontolyl-hydrazonbenzalhydrazon 498.  
 — hydrazonisopropylidenhydrazon 507.  
 Toluidino-diphenylguanidin 520.  
 — formyl-naphthylhydroxylamin 32.  
 — formyloxyhydrazobenzol 598.  
 — guanidin 501, 509, 520.  
 Toluolazocetessig-säure 502, 524.  
 — säurementylester 525.  
 Toluolazobenzoyl-essigsäure 525.  
 — essigsäureäthylester 503.  
 Toluolazocyanessig-säure 503.  
 — säureäthylester 503, 526.  
 — säurementylester 526.  
 — säuremethylester 503, 526.  
 Toluolazo-dihydroresorcin 514.  
 — dinitrophenylessigsäuremethylester 524.  
 — jodnitromethan 522.  
 — malonsäuredimethylester 503, 510, 525.  
 — methazonsäure 523.  
 — nitroäthan 499, 516.  
 — nitropropylen 500, 517.  
 Toluolazooxalessigsäureäthylester 504.  
 — diäthylester 504.  
 Toluolazooxynaphthochinon 498, 515.  
 Toluolsulfonsäure-phenylhydrazid 414.  
 — tolylhydrazid 504, 527.  
 Toluolsulfonyl-phenylhydrazin 414.  
 — phenylhydroxylamin 10.  
 — tolylhydrazin 504, 527.  
 Toluolthiosulfonacetessigsäurephenylhydrazid, Phenylhydrazon des 389.  
 Toluolthiosulfonsäurecarboxyacetonylester, Phenylhydrazonphenylhydrazid des 389.  
 Toluylacetonitrilphenylhydrazon 354.  
 Toluylaldehyd-acetyl-tolubenzylhydrazon 554.  
 — äthylphenylhydrazon 547.  
 — benzoyltolubenzylhydrazon 554.  
 — bisnitrobenzylhydrazon 547.  
 — diphenylhydrazon 141.  
 — nitrophenylhydrazon 455, 462, 471.  
 — nitrosotolubenzylhydrazon 555.  
 — nitrosulfophenylhydrazon 644.  
 — phenylbenzylhydrazon 535.  
 — phenylhydrazon 141.  
 — sulfophenylhydrazon 641.  
 — tolubenzylhydrazon 554.  
 — tolylhydrazon 497, 507, 513.  
 Toluy-bromphenylhydrazin 444.  
 — ditolyldiazin 500.  
 Toluylenbisphenylsemicarbazid 289.  
 Toluy-fluorenphenylhydrazon 177.  
 — hydrazotoluol 500.  
 — phenylhydrazin 262.  
 — tolylhydrazin 517.  
 — vinylbenzaldehyd, Phenylhydrazon des 176.  
 Tolyalacetyl-hydrazin 499, 516.  
 — semicarbazid 522.  
 Tolylamino-benzylhydrazin 654.  
 — phenylguanylthioharnstoff 278.  
 Tolybenzal-aminophenylguanylthioharnstoff 282.  
 — hydrazinoessigsäure 510, 523.  
 — semicarbazid 508.  
 Tolybenzoyl-dithiocarbazinsäuremethylester 522.  
 — hydrazin 500, 517.  
 — semicarbazid 522.  
 Tolybenzyl-benzoylhydrazin 539.  
 — hydrazin 533.  
 — thiosemicarbazid 519, 521.  
 Tolybrommethylphenylhydrazin 528.  
 Tolycarbazinsäure-äthylester 520.  
 — imidchlorid 509.  
 — methylester 508.  
 — phenylester 508.

- Toly-carboxyacetylhydrazin-  
 oxyd, Phenylhydrazon-  
 phenylhydrazid des 389.  
 — dibenzoylhydrazin 517.  
 — dimethylphenylthiosemi-  
 carbazid 519, 521.  
 Tolyldithiocarbazin-säure 501,  
 521.  
 — säuremethylester 509; s.  
 auch 501, 521.  
 Toly-formylhydrazin 499,  
 516.  
 — glykosazon 499, 516.  
 Tolyglyoxal-bismethyl-  
 phenylhydrazon 169.  
 — bisphenylhydrazon 169.  
 — methylphenylsazon 169.  
 — oximphenylhydrazon 169.  
 — phenylsazon 169.  
 Toly-hydrazin 496, 506, 510.  
 — hydrazincarbonsäure-  
 äthylester 520.  
 Tolyhydrazincarbonsäure-  
 äthylester-carbonsäure-  
 anilid 522.  
 — carbonsäurechlorid 522.  
 — dithiocarbonsäuremethyl-  
 ester 523.  
 — thiocarbonsäurechlorid  
 522.  
 Tolyhydrazincarbonsäure-  
 aniliddithiocarbonsäure-  
 methylester 501, 509.  
 — imidchlorid 509.  
 — methylester 508.  
 — phenylester 508.  
 Tolyhydrazindithiocarbon-  
 säure 501, 521.  
 — säuremethylester 509; s.  
 auch 501, 521.  
 Tolyhydrazinoameisensäure-  
 äthylester 520.  
 — methylester 508.  
 — phenylester 508.  
 Tolyhydrazino-essigsäure  
 510, 523.  
 — propionsäure 502.  
 Tolyhydrazinsulfonsäure  
 504.  
 Tolyhydrazonoaminoessig-  
 säure-äthylester 517.  
 — amid 518.  
 Tolyhydrazonobenzoyl-  
 hydrazonobuttersäure-  
 äthylester 502, 525.  
 Tolyhydrazonobromessig-  
 säure-äthylester 518.  
 — menthylester 518.  
 Tolyhydrazono-chloressig-  
 säureäthylester 500, 518.  
 — nitroacetaldoxim 523.  
 Toly-hydroxylamin 13, 14,  
 15.  
 — isobutyrylhydrazin 500,  
 517.  
 Toly-naphthyl-hydrazin 562.  
 — semicarbazid 573.  
 — thiosemicarbazid 501, 519,  
 521, 566, 573, 574.  
 Toly-nitro-benzalhydrazino-  
 essigsäure 510, 523.  
 — formaldehydnitrophenyl-  
 hydrazon 479.  
 Toly-nitrosomethylphenyl-  
 benzoylhydroxylamin 15.  
 — hydroxylamin 15.  
 Tolyoxy- s. Kresoxy-.  
 Toly-propionylhydrazin 499,  
 517.  
 — semicarbazid 500, 507, 508,  
 520.  
 — sulfon-naphthylsulfon-  
 acetophenylhydrazon  
 202.  
 — thiosemicarbazid 520.  
 — tolylhydrazin 517.  
 Tolytolyl-hydrazin 511.  
 — nitrobenzalthiosemi-  
 carbazid 508.  
 — thiosemicarbazid 501, 508,  
 509, 519, 521.  
 Tolytriphenylcarbinhydrazin  
 582.  
 Traubensäurebisphenylhydr-  
 azid 331.  
 Tri- s. auch Tris-.  
 Triacetondihydroxylamin-  
 phenylhydrazon 410.  
 Triacetoxybenzophenon-  
 phenylhydrazon 212.  
 Triacetylnitrophenylhydrazin  
 479.  
 Triacetylphloroglucin-bis-  
 phenylhydrazon 116.  
 — phenylhydrazon 116.  
 Triazo- s. Azido-.  
 Tribenzolsulfonyladrenalon-  
 nitrophenylhydrazon 486.  
 Tribenzoyl-apomorphin-  
 chinonphenylhydrazon  
 405.  
 — morphothebainchinon-  
 phenylhydrazon 406.  
 — phenylhydrazin 261.  
 — propanphenylhydrazon  
 183.  
 Tribenzylhydroxylamin 21.  
 Tribrom-acetoxybenzaldehyd-  
 acetylphenylhydrazon  
 239.  
 — acetylphenylhydrazin 451.  
 Tribrombenzolato-acetessig-  
 säureäthylester 452.  
 — cyanessigsäureäthylester  
 452.  
 — nitroäthan 451.  
 Tribrom-benzolsulfonylcyan-  
 phenylhydrazin 453.  
 — benzylhydroxylamino-  
 chinon 49.  
 Tribrom-diacetylphenylhydr-  
 azin 452.  
 — dimethoxyacetoxy-cyclo-  
 hexadienon, Phenylhydr-  
 azon des 204.  
 — fluorenophenylhydrazon  
 150.  
 Tribrommethoxy-chinon-  
 methylacetalphenylhydr-  
 azon, Acetat des 204.  
 — formylbenzoesäuremethyl-  
 esterphenylhydrazon 391.  
 Tribrom-nitroäthyliden-  
 phenylhydrazin 451.  
 — oxybenzaldehydphenyl-  
 hydrazon 191.  
 Tribromphenyl-acetylhydr-  
 azin 451.  
 — carbazinsäureäthylester  
 452.  
 — diacetylhydrazin 452.  
 — hydrazin 451.  
 — hydrazincarbonsäure-  
 äthylester 452.  
 — hydrazinoameisensäure-  
 äthylester 452.  
 — hydroxylamin 11.  
 — semicarbazid 452.  
 — tolylthiosemicarbazid 452.  
 Tricarballylsäurephenylhydr-  
 azid 275.  
 Trichinoyl-bisphenylhydr-  
 azonnitrophenylhydrazon  
 463.  
 — trisbromphenylhydrazon  
 438.  
 — trisphenylhydrazon 184.  
 Trichloracetyl-benzoylphenyl-  
 hydrazin 259.  
 — nitrophenylhydrazin 478.  
 Trichlor-benzolazonitroäthan  
 432.  
 — dimethoxyacetoxy-cyclo-  
 hexadienon, Phenylhydr-  
 azon des 204.  
 — hydroxylaminoäthyliden-  
 phenylhydrazin 432.  
 — methoxychinonmethyl-  
 acetalphenylhydrazon,  
 Acetat des 204.  
 Trichlormethyl-phenylthio-  
 hydroxylamin 13.  
 — tolylthiohydroxylamin 14,  
 17.  
 Trichlor-nitroäthyliden-  
 phenylhydrazin 432.  
 — oximinoäthylphenylhydr-  
 azin 432.  
 Trichloroxy-äthylamino-  
 phenylguanidin 280.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 191.  
 Trichlorphenylbenzoylhydr-  
 azinonchinon 621.  
 Trihydrazine 592.

- Trihydroxylamine 34.  
 Triketohydrindenphenylhydr-  
 azon 181.  
 Trimethoxyäthoxybenzolazo-  
 dibenzoylmethan 231.  
 Trimethoxybenzaldehyd-  
 nitrophenylhydrazon 476.  
 — phenylhydrazon 210.  
 Trimethoxybenzolazo-äthoxy-  
 benzoylacetophenon 231.  
 — anisoylacetophenon 231.  
 — benzoylacetophenon 229.  
 — dibenzoylmethan 229.  
 — methoxyäthoxybenzoyl-  
 acetophenon 232.  
 Trimethoxyphenylglyoxyl-  
 säurephenylhydrazon  
 394.  
 Trimethyl-acetonylammo-  
 niumbromid, Phenyl-  
 hydrazon des 398.  
 — acetophenonphenylhydr-  
 azon 143.  
 — äthylencyclopenten,  
 Phenylhydrazon des 133.  
 — benzalbenzylhydrazin 559.  
 Trimethylbenzaldehyd-acetyl-  
 trimethylbenzylhydrazon  
 559, 560.  
 — benzoyltrimethylbenzyl-  
 hydrazon 559, 560.  
 — nitrosotrimethylbenzyl-  
 hydrazon 559, 560.  
 — phenylhydrazon 143.  
 Trimethylbenzaldehydtri-  
 methylbenzyl-acetylhydr-  
 azon 559, 560.  
 — benzoylhydrazon 559, 560.  
 — hydrazon 559, 560.  
 Trimethylbenzalphenylhydr-  
 azin 556.  
 Trimethylbenzochinon- s. Tri-  
 methylchinon-.  
 Trimethylbenzolazo-cyan-  
 essigsäure 557.  
 — cyanessigsäureäthylester  
 557.  
 — nitropropylen 556.  
 Trimethylbenzyl-hydrazin 559.  
 — semicarbazid 560.  
 Trimethylbrenztraubensäure-  
 äthylesterphenylhydr-  
 azon 347.  
 — phenylhydrazon 347.  
 Trimethylechinon-imidtri-  
 methylphenylhydrazon  
 556.  
 — nitrophenylhydrazon 473.  
 — phenylhydrazon 167.  
 — trimethylphenylhydrazon  
 556.  
 Trimethylcyclohexanon-  
 carbonsäure, Phenylhydr-  
 azon 349; Bromphenyl-  
 hydrazon 447.  
 Trimethylcyclo-hexanon,  
 Phenylhydrazon des 132.  
 — pentancarbonsäureoxalyl-  
 säureamid, Tolyldhydr-  
 azon des 504.  
 Trimethylcyclopentanon-  
 carbonsäure, Phenylhydr-  
 azon 348; Bromphenyl-  
 hydrazon 447.  
 — essigsäure, Phenylhydr-  
 azon der 349.  
 Trimethyl-cyclopentencarbon-  
 säurephenylhydrazid 250.  
 — formylpropionsäure-  
 phenylhydrazon 347.  
 — nitroallylidenphenylhydr-  
 azin 556.  
 Trimethylphenyl-acetylhydr-  
 azin 556.  
 — anilinoformylhydroxyl-  
 amin 31.  
 — benzoylhydrazin 556.  
 — hydrazin 119, 555.  
 — hydrazinsulfonsäure 557.  
 — hydrazoniumjodid 119.  
 — hydrazonopropylammo-  
 niumbromid 398.  
 — hydroxylamin 31.  
 — semicarbazid 556.  
 Trimethylrhamnosephenyl-  
 hydrazon 216.  
 Trinitroacetylhydrazino-  
 phenetol 596.  
 Trinitroäthoxy-benzalphenyl-  
 hydrazin 596.  
 — cinnamalphenylhydrazin  
 596.  
 — phenylacetylhydrazin 596.  
 — phenylhydrazin 596.  
 salicylalphenylhydrazin  
 596.  
 Trinitro-äthylhydrazobenzol  
 547.  
 — äthylidenphenylhydrazin  
 495.  
 — anilinoacetophenonphenyl-  
 hydrazon 402.  
 Trinitrobenzaldehyd-brom-  
 phenylhydrazon 437.  
 — nitrophenylhydrazon 471.  
 — phenylbenzylhydrazon  
 535.  
 — phenylhydrazon 138.  
 — sulfophenylhydrazon 641.  
 Trinitrobenzal-hydrazino-  
 benzolsulfonsäure 641.  
 — hydrazinophenetol 596.  
 — phenylhydrazin 495.  
 Trinitrocinnamal-hydrazino-  
 phenetol 596.  
 — phenylhydrazin 495.  
 Trinitro-dimethylhydrazo-  
 benzol 549, 553.  
 — fluorenonphenylhydrazon  
 151.  
 Trinitrohydrazino-phenetol  
 596.  
 — phenoläthyläther 596.  
 Trinitrohydrazobenzol 490,  
 493.  
 Trinitroiso-amylhydrazoben-  
 zol 495.  
 — butylhydrazobenzol 495.  
 — propylhydrazobenzol 495.  
 — propylidenphenylhydrazin  
 495.  
 Trinitrophenoxybenzaldehyd-  
 phenylhydrazon 188.  
 Trinitrophenyl- s. auch Pikryl-.  
 Trinitrophenyl-acetonphenyl-  
 hydrazon 142.  
 — acetylhydrazin 496.  
 — äthylphenylhydrazin 547.  
 — dimethylphenylhydrazin  
 549, 553.  
 — hydrazin 493.  
 — hydroxylamin 13.  
 — naphthylhydrazin 562,  
 569.  
 — trimethylphenylhydrazin  
 555.  
 Trinitrosalicylal-hydrazino-  
 phenetol 596.  
 — phenylhydrazin 495.  
 Trinitrotrimethylhydrazo-  
 benzol 555.  
 Trioximinohexahydroiso-  
 phthalsäurediäthylester  
 57.  
 Trioxo-naphthylhydrazono-  
 naphthalintetrahydrid  
 570.  
 — nitrophenylhydrazono-  
 naphthalintetrahydrid  
 456, 475.  
 — phenylhydrazononaph-  
 thalintetrahydrid 183.  
 — sulfonaphthylhydrazono-  
 naphthalintetrahydrid  
 646.  
 — sulfophenylhydrazono-  
 naphthalintetrahydrid  
 641.  
 — tetrakisphenylhydrazono-  
 heptan 185.  
 — tolyldhydrazononaphthalin-  
 tetrahydrid 498, 515.  
 Trioxy-acetophenonphenyl-  
 hydrazon 210.  
 — benzaldehydphenylhydr-  
 azon 210.  
 — bisphenylhydrazono-  
 capronsäure 395.  
 — capronsäurephenylhydr-  
 azid 329.  
 — oxymethoxybenzalaceto-  
 phenonphenylhydrazon  
 229.  
 — phenylbuttersäurephenyl-  
 hydrazid 330.



- Trioxyphenyl-butyr-aldehyd-  
 phenylhydrazon 211.  
 — glyoxalbisphenylhydrazon  
 220.  
 — glyoxalphenylosazon 220.  
 — hydrazinoacetophenon-  
 phenylhydrazon 623.  
 — oxynaphthylketonphenyl-  
 hydrazon 221.  
 Trioxyvaleriansäurephenyl-  
 hydrazid 328.  
 Triphenylacetyl-hydrazin 244.  
 — semicarbazid 285.  
 Triphenylbenzalsemicarbazid  
 282.  
 Triphenylcarbinacetyl-hydr-  
 azin 582.  
 — hydroxylamin 33.  
 Triphenylcarbin-hydrazin 581.  
 — hydroxylamin 33.  
 Triphenyl-cyclohexenol,  
 Phenylhydrazon des 201.  
 — hydrazin 125.  
 — methyl- s. Triphenyl-  
 carbin.-  
 — semicarbazid 277, 304.  
 — thiosemicarbazid 304, 305.  
 Tris- s. auch Tri-.  
 Trishydroxylamino-benzol  
 34.  
 — isophthalsäurediäthylester  
 57.  
 — methylbenzol 35.  
 — toluol 35.  
 Trisnitrobenzylhydrazin 545.  
 Trisphenylhydrazino-benzol  
 592.  
 — methylbenzol 592.  
 Trisphenylhydrazono-methyl-  
 amylen 180.  
 — propan 178.  
 Tritolylcarbin-acetylhydr-  
 oxylamin 33.  
 — hydroxylamin 33.  
 Truxillsäurebisphenylhydr-  
 azid 275.
- U.
- Umbellulon, Oxaminooxim  
 aus 44; Semicarbazid-  
 semicarbazon aus 617.  
 Undecandion, Phenylhydr-  
 azone des 163.  
 Ureidophenylsemicarbazid  
 652.
- V.
- Vanillal-aminophenylguanidin  
 284.  
 — dicyanphenylhydrazin 271.  
 — oxamidsäurenitrilphenyl-  
 hydrazon 271.
- Vanillil-bisbromphenylhydr-  
 azon 442.  
 — bisnitrophenylhydrazon  
 477.  
 — phenylosazon 229.  
 Vanillin-äthylphenylhydr-  
 azon 206.  
 — benzoatphenylhydrazon  
 205.  
 — benzoylphenylhydrazon  
 254.  
 — bromphenylhydrazon 440.  
 — cyanphenylhydrazon 284.  
 — diphenylhydrazon 206.  
 — guanylphenylhydrazon  
 284.  
 — methylphenylhydrazon  
 206.  
 — naphthylhydrazon 564,  
 571.  
 — nitrophenylhydrazon 476.  
 — phenacylätherphenylhydr-  
 azon 205.  
 — phenylbenzylhydrazon  
 536.  
 — phenylhydrazon 204.  
 — tolylhydrazon 515.  
 Veratroylameisensäurephe-  
 nylhydrazon 392.  
 Veratrumaldehydphenylhydr-  
 azon 205.  
 Verbindung  $C_6H_{12}O_6$  (Zucker  
 aus Glykolaldehyd), Phe-  
 nylosazon der 228.  
 —  $(C_6H_{10}ON)_x$  16.  
 —  $C_7H_7NCl_3S$  oder  
 $C_{14}H_{10}N_2Cl_4S_2$  13.  
 —  $C_8H_7NCl_3S$  oder  
 $C_{16}H_{14}N_2Cl_4S_2$  14, 17.  
 —  $C_8H_{13}O_3N_3S$  642.  
 —  $(C_8H_7O_3N)_x$  189.  
 —  $C_9H_8O_2N_2$  625.  
 —  $C_9H_8O_4N_2$  54.  
 —  $C_{10}H_8O_3N_4$  613.  
 —  $C_{10}H_{12}ON_2$  324.  
 —  $C_{10}H_{13}O_2N$  6.  
 —  $C_{11}H_7O_6N_3$  484.  
 —  $C_{11}H_8O_5N_4$  485.  
 —  $C_{11}H_{10}O_3N_4$  373.  
 —  $C_{11}H_{11}O_5N_5$  372.  
 —  $C_{11}H_{12}O_4N_4$  373.  
 —  $C_{11}H_{13}O_3N_3$  373.  
 —  $C_{11}H_{15}O_2N$  19.  
 —  $C_{12}H_{10}O_4N_4$  267.  
 —  $C_{12}H_{11}O_3N_3$  266.  
 —  $C_{12}H_{11}O_3N_5$  266.  
 —  $C_{12}H_{12}O_2N_4$  266.  
 —  $C_{12}H_{14}O_3N_2$  117.  
 —  $C_{12}H_{20}O_2N_2$  6.  
 —  $C_{12}H_{21}O_3N$  41.  
 —  $C_{12}H_{17}O_2N_2Br$  435.  
 —  $C_{13}H_{21}N$  20.  
 —  $C_{13}H_{10}ON_4$  296.  
 —  $C_{13}H_{12}O_2N_2$  12.  
 —  $C_{13}H_{15}O_2N$  16.
- Verbindung  $C_{13}H_{19}O_2N$  19.  
 —  $C_{13}H_{14}O_2NBr$  16.  
 —  $(C_{14}H_{16}N)_x$  174.  
 —  $C_{14}H_{10}O_2N_2$  630.  
 —  $C_{14}H_{12}ON_2$  oder  
 $(C_{14}H_{13}ON_2)_x$  18.  
 —  $C_{14}H_{12}O_4N_2$  630.  
 —  $C_{14}H_{12}O_4N_6$  117.  
 —  $(C_{14}H_{13}ON_2)_x$  oder  
 $C_{14}H_{12}ON_2$  18.  
 —  $C_{14}H_{13}O_2N_3$  630.  
 —  $C_{14}H_{13}N_5S$  298.  
 —  $C_{14}H_{19}O_5N$  6.  
 —  $C_{14}H_{10}N_2Cl_3S_2$  oder  
 $C_7H_5NCl_3S$  13.  
 —  $C_{15}H_{13}N_5$  358.  
 —  $C_{15}H_{14}N_6$  342.  
 —  $C_{15}H_{16}O_4$  179.  
 —  $C_{15}H_{14}O_2N_2$  251.  
 —  $C_{15}H_{15}ON_3$  118, 400.  
 —  $(C_{15}H_{16}ON_2)_x$  327.  
 —  $C_{15}H_{21}O_5N$  16.  
 —  $C_{16}H_{25}N_3$  618.  
 —  $C_{16}H_{13}O_3N_3$  286.  
 —  $C_{16}H_{17}ON_3$  120.  
 —  $C_{16}H_{18}ON_4$  115.  
 —  $C_{16}H_{22}O_5N_2$  116.  
 —  $C_{16}H_{25}O_7N_5$  51.  
 —  $C_{16}H_{14}N_2Cl_3S$  oder  
 $C_8H_7NCl_3S$  14, 17.  
 —  $C_{17}H_{18}N_4$  588.  
 —  $C_{17}H_{20}N_2$  48.  
 —  $C_{17}H_{14}ON_2$  49.  
 —  $C_{17}H_{15}ON_3$  400.  
 —  $C_{17}H_{23}O_3N$  41, 42.  
 —  $C_{17}H_{16}O_3N_2Br_2$  238.  
 —  $C_{18}H_{18}ON_4$  246.  
 —  $C_{18}H_{18}O_2N_2$  116.  
 —  $C_{18}H_{22}O_2N_2$  6.  
 —  $C_{18}H_{15}ON_4Cl$  115.  
 —  $C_{18}H_{17}O_2N_5S$  298.  
 —  $C_{18}H_{20}N_4$  116.  
 —  $C_{19}H_{13}O_3N_2$  188.  
 —  $C_{19}H_{17}O_3N_3$  598.  
 —  $C_{20}H_{30}N_4$  158.  
 —  $C_{20}H_{13}O_4N_5$  137.  
 —  $C_{20}H_{16}O_5N_2$  36.  
 —  $C_{20}H_{16}O_6N$  200.  
 —  $C_{20}H_{16}N_4S_2$  117.  
 —  $C_{20}H_{20}O_5N$  21.  
 —  $C_{20}H_{20}O_5N_6$  359.  
 —  $C_{20}H_{22}O_5N_3$  36.  
 —  $C_{20}H_{26}O_2N_2$  14, 15.  
 —  $C_{20}H_{38}ON_2$  67.  
 —  $C_{21}H_{24}N_6$  115.  
 —  $C_{21}H_{14}O_3N_2$  382.  
 —  $C_{21}H_{18}O_5N_2$  38.  
 —  $C_{21}H_{21}O_3N_5$  306.  
 —  $C_{21}H_{25}N_8Cl_3$  117.  
 —  $C_{21}H_{17}ON_4Br_3$  305.  
 —  $C_{22}H_{28}N_6$  114.  
 —  $C_{22}H_{24}O_6N$  6.  
 —  $C_{22}H_{24}O_7N_6$  594.  
 —  $C_{23}H_{20}O_5N_2$  55.  
 —  $C_{23}H_{24}ON_4$  140.

## Verbindung

$C_{23}H_{32}O_{10}N_2$  388.  
 —  $C_{23}H_{21}ON_4Br$  117.  
 —  $C_{23}H_{22}ON_4Br_2$  306.  
 —  $C_{24}H_{28}N_4$  115.  
 —  $C_{24}H_{24}O_4N_4$  116.  
 —  $C_{24}H_{26}ON_4$  116.  
 —  $C_{24}H_{34}O_{10}N_2$  388.  
 —  $C_{24}H_{34}O_{12}N_6$  115.  
 —  $C_{25}H_{36}O_{10}N_2$  388.  
 —  $C_{26}H_{20}O_4N_6$  137.  
 —  $C_{26}H_{26}O_2N_2$  32.  
 —  $(C_{28}H_{22}N_2)_x$  115.  
 —  $C_{28}H_{21}N_5S$  298.  
 —  $C_{28}H_{28}ON_2$  20.  
 —  $C_{28}H_{28}N_2Br_3$  512.  
 —  $C_{28}H_{28}N_2I_5$  512.  
 —  $C_{29}H_{44}O_{10}N_2$  388.  
 —  $C_{30}H_{32}N_8$  115.  
 —  $C_{30}H_{30}O_6N_4$  327.  
 —  $C_{34}H_{28}ON_2$  115.  
 —  $C_{37}H_{40}O_4N_4$  116.  
 —  $C_{37}H_{42}O_5N_4$  116.  
 —  $C_{37}H_{48}O_8N_4$  116.  
 —  $C_{47}H_{36}N_4$  200.  
 —  $C_{48}H_{38}O_5N_4$  116.  
 Vinylphenylketonphenyl-  
 hydrazon 145.

## W.

Weinsäurebisphenylhydrazid  
 331.

## X.

Xenyl-acetylhydrazin 577.  
 — hydrazin 576.  
 Xylochinol, Oxaminooxim  
 aus 51.  
 Xylochinol-äthyläther,  
 Oxaminooxim aus 51.  
 — methyläther, Oxamino-  
 oxim aus 51.  
 Xylolthiosulfon-acetessig-  
 säurephenylhydrazid,  
 Phenylhydrazon des 390.  
 — säurecarboxyacetonyl-  
 ester, Phenylhydrazon-  
 phenylhydrazid des 390.  
 Xylonsäurephenylhydrazid  
 330.  
 Xylose-diphenylhydrazon 216.  
 — methylphenylhydrazon  
 216.  
 — naphthylhydrazon 571.

## Xylose-nitrophenylhydrazon

457, 464, 476.  
 — phenylbenzylhydrazon 537.

## Z.

Zimtaldehyd-acetylphenyl-  
 hydrazon 236.  
 — allyltolylhydrazon 513.  
 — bromphenylhydrazon 437.  
 — dinitrophenylhydrazon  
 491.  
 — diphenylhydrazon 145.  
 — naphthylhydrazon 563,  
 570.  
 — nitrophenylhydrazon 455,  
 462, 471.  
 — phenylhydrazon 144.  
 — pikrylhydrazon 495.  
 — tolylhydrazon 497, 507,  
 513.  
 — trinitroäthoxyphenyl-  
 hydrazon 596.  
 — trinitrophenylhydrazon  
 495.  
 Zuckersäurebisphenylhydr-  
 azid 334.

## Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der übrigen Bände.)

### Zu Band II.

Seite 882 Zeile 20 v. o. statt: „...trimethylester“ lies: „...pentamethylester“.

### Zu Band III.

Seite 510 Zeile 6—3 v. u. Die Angaben über die spezifische Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln ( $c = 16$ ) müssen lauten: „in Benzol  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-1,72^0$ ;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-4,2^0$ ; in Chloroform  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-6,2^0$ ; in Essigsäureäthylester  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+2,60^0$ ;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+1,13^0$ ;  $[\alpha]_D^{30}$ :  $-2,68^0$ ; in Aceton  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+5,82^0$ ; in Methylalkohol  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+6,72^0$ “.

„ 876 „ 19 v. u. statt: „Ligroin“ lies: „Eisessig“.

### Zu Band IV.

Seite 229 Zeile 21 v. o. statt: „Natronkalk“ lies: „Natronkali“.

„ 614 „ 2 v. u. statt: „RATH“ lies: „MC GRATH“.

„ 614 „ 1 v. u. statt: „Mc Gäure“ lies: „Essigsäure“.

### Zu Band V.

Seite 232 Zeile 18 v. u. statt: „80 g“ lies: „1 g“.

„ 232 „ 15—14 v. u. streiche: „; Ausbeute ca. 20 g“.

„ 238 „ 4 v. o. statt: „D. R. P. 43239“ lies: „D. R. P. 43230“.

„ 342 zwischen Zeile 29 und 19 v. u. ersetze: „LOBRY DE BRUYN“ bezw. „L. DE B.“ durch: „HOLLEMAN“ bezw. „HO.“

„ 609 Zeile 13 v. o. statt: „Schwefelsäure“ lies: „Salzsäure“.

„ 744 „ 2—3 v. o. statt: „der Verbindung ... Syst. No. 652“ lies: „von Dibenzhydryldisulfid (Bd. VI, S. 681)“.

„ 744 „ 4 v. o. hinter: „5, 970“ schalte ein: „; WUYTS, B. 36, 863; BILMANN, A. 364, 328“.

### Zu Band VI.

Seite 312 Zeile 27 v. o. nach: „und fügt dann“ schalte ein: „nach Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 35 g Kaliumrhodanid allmählich“.

„ 351 Textzeile 1 v. u. statt: „874“ lies: „877“.

„ 450 Zeile 30 v. u. vor: „D. R. P.“ füge ein: „KALLE & Co.“.

„ 450 „ 29 v. u. hinter: „Frdl. 4, 50“ füge zu: „bezw. 4-Hydroxylamino-benzylalkohol (K. & Co., D. R. P. 87972; Frdl. 4, 49)“.

„ 478 „ 21 v. u. statt: „Kp: 119—120“ lies: „Kp: 199—200<sup>0</sup>; K<sub>P14</sub>: 83—84<sup>0</sup> (SABETAY, Privatmitteilung)“.

## Zu Band VII.

- Seite 127 Zeile 1 v. o. statt: „Campherchinon-bis-phenylhydrazon“ lies: „ein Dioxo-camphan-bis-phenylhydrazon“.  
 „ 246 „ 11 v. o. statt: „B. 36, 1375“ lies: „B. 36, 375“.  
 „ 795 „ 28 v. o. statt: „200 ccm“ lies: „ca. 16 Tln.“.  
 „ 831 „ 10 v. o. statt: „Ar. 947“ lies: „Ar. 247“.

## Zu Band VIII.

- Seite 5 Zeile 16 v. o. statt: „Kp<sub>135</sub>“ lies: „Kp<sub>13,5</sub>“.  
 „ 204 „ 1 v. o. statt: „ $\delta$ -Oxo“ lies: „ $\epsilon$ -Oxo“.  
 „ 428 „ 14 v. o. hinter: „-benzil“ schalte ein: „, Salicil“.  
 „ 567 „ 30 v. o. statt: „C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>“ lies: „C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>“.

## Zu Band IX.

- Seite IV Spalte 2 Zeile 23—24 v. o. streiche: „sowie isocyclischen“.  
 „ IV „ 2 „ 18—19 v. u. streiche: „sowie isocyclischen“.  
 „ IV „ 2 „ 17 v. u. hinter: „Polycarbonsäuren“ füge hinzu: „sowie Benzoesäure“.  
 „ 5 Zeile 20 v. o. streiche die Worte: „ein Gemisch von Cyclobutanol und“.  
 „ 12 „ 16 v. o. statt: „200“ lies: „220“.  
 „ 47 Textzeile 20 v. u. statt: „Kp: 150“ lies: „Kp<sub>11</sub>: 150“.  
 „ 111 Zeile 28 v. u. statt: „Natriumäthylatlösung“ lies: „Natriumäthylat“.  
 „ 181 „ 16—17 v. o. statt: „Benzoesäureanhydrid und salpetrige Säure“ lies: „Benzoesäure und salpetrige Säure“.  
 „ 201 „ 28 v. u. streiche: „sowie isocyclischen“.  
 „ 210 zwischen Zeile 29 und 30 v. o. schalte ein:

„Benzochinon - (1.4) - benzoylimid - cyanhydrazon  
 bezw. p - Benzamino - benzoldiazocyanid C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub> =  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·N:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:N·NH·CN bezw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·  
 N:N·CN ist unter Syst. No. 2172 eingeordnet.

Naphthochinon - (1.4) - benzoylimid - cyanhydrazon  
 bezw. 1 - Benzamino - naphthalin - diazocyanid - (4)  
 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·N:C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>:N·NH·CN bezw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO<sub>2</sub>·  
 NH·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>:N:N·CN ist unter Syst. No. 2180 eingeordnet.“

- „ 213 Zeile 6 v. o. streiche: „sowie isocyclischen“.  
 „ 213 „ 7 v. o. hinter: „Polycarbonsäuren“ füge hinzu: „sowie Benzoesäure“.  
 „ 370 „ 10 v. o. statt: „Syst. No. 1903“ lies: „Syst. No. 2139“.  
 „ 397 „ 28 v. o. statt: „4-Nitro-benzoesäure-äthylester“ lies: „Natriumcyanid“.  
 „ 481 „ 28 v. o. vor: „2-Amino-3-methyl-benzoesäure“ schalte ein: „das Amid der“.  
 „ Fußnote Zeile 2 statt: „1432“ lies: „818“.  
 „ 597 Zeile 4 v. o. statt: „1“ lies: „(vgl. S. 596 Anm. 1)“.

## Zu Band X.

- Seite 697 Zeile 29 v. o. hinter: „(Syst. No. 2048)“ schalte ein: „(KUES, PAAL, B. 18, 3326)“.  
 „ 697 „ 31 v. o. statt: „B. 24, 4076“ lies: „B. 24, 4080“.  
 „ 775 „ 3 v. u. statt: „440“ lies: „244“.  
 „ 803 zwischen Zeile 8 und 9 v. o. schalte ein:

„Chinon - carbonsäure - (2) - [hydrazon - N - sulfon-  
 säure] - (4) bezw. Salicylsäure - diazosulfonsäure - (5)  
 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S = (HO<sub>2</sub>S·NH·N:)(O: )C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H bezw.  
 (HO<sub>2</sub>S·N:N)(HO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H ist unter Syst. No. 2143 ein-  
 geordnet.“

- „ 866 Zeile 18 v. o. statt: „unzersetzt“ lies: „nicht unzersetzt“.

## Zu Band XII.

- Seite 106 Zeile 1 v. u. statt: „150—160“ lies: „100—110“.  
 „ 181 „ 5-6 v. o. statt: „salpetriger Säure“ lies: „Stickoxyd (dargestellt aus Kupfer und Salpetersäure)“.

Seite 208 zwischen Zeile 32 und 33 v. o. schalte ein:

„Chinon-anil-cyanhydrazon bzw. Diphenylamin-diazocyanid-(4)  $C_{13}H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot N : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CN$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 : N : N \cdot CN$  ist unter Syst. No. 2172 eingeordnet.

Chinon-anil-hydrazon-N-sulfonsäure bzw. Diphenylamin-diazosulfonsäure-(4)  $C_{12}H_{11}O_3N_3S = C_6H_5 \cdot N : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot SO_3H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 : N : N \cdot SO_3H$  ist unter Syst. No. 2172 eingeordnet.“

- „ 220 Zeile 25 v. u. statt: „M., A. 388“ lies: „MANCHOT, A. 388“.  
 „ 460 „ 22 v. o. statt: „3-Methyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazid“ lies: „S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid“.  
 „ 653 „ 16 v. o. statt: „2213“ lies: „2219“.  
 „ 663 „ 22 v. o. statt: „B.“ lies: „A.“  
 „ 1128 „ 9 v. o. statt: „G.“ lies: „B.“  
 „ 1260 „ 20 v. u. statt: „B.“ lies: „A.“

### Zu Band XIII.

Seite 591 Zeile 28 v. u. hinter: „Diazoverbindung“ schalte ein: „mit Alkohol und Kupferpulver“.

- „ 720 Textzeile 16—15 und Zeile 14 v. u. statt: „leukauramin“ lies: „[leukauramin G]“.

### Zu Band XIV.

Seite 39 Zeile 5 v. u. nach: „170“ füge hinzu: „und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Soda“.

- „ 165 „ 23—24 v. o. statt: „4-Benzolazo-1-anilino-naphthalin (Syst. No. 2180) in Phenol auf 120—150° (O. Fl., H., A. 272, 334, 339, 346)“ lies: „4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) mit 1 Tl. salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin und 10 Tln. Anilin (O. Fl., H., A. 272, 331, 334, 346)“.

### Zu Band XV.

- Seite 93 Zeile 18 v. o. statt: „343“ lies: „344“.  
 „ 93 „ 6 v. u. statt: „345“ lies: „346“.  
 „ 94 „ 24 v. u. statt: „349“ lies: „350“.  
 „ 106 „ 16 v. o. statt: „351“ lies: „352“.  
 „ 123 „ 4 v. o. statt: „344“ lies: „345“.  
 „ 134 „ 24 v. u. statt: „349“ lies: „350“.